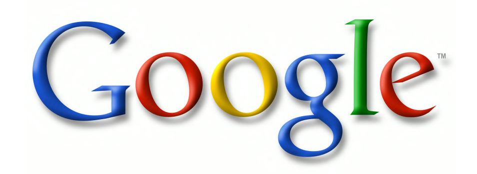


M. Le Blanc

Lehrbuch der Elektrochemie



Leipzig

Verlag von Oskar Leiner





LEHRBUCH

DER

ELEKTROCHEMIE.

VON

DR. MAX LE BLANC

ORD. PROFESSOR UND DIREKTOR DES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN (ELEKTROCHEMISCHEN) INSTITUTS DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE.

DRITTE VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 31 FIGUREN.



LEIPZIG
VERLAG VON OSKAR LEINER
1903.

SEINEM VEREHRTEN LEHRER

HERRN

PROFESSOR DR. W. OSTWALD

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage.

Vorliegendes Werk wurde im wesentlichen während des Wintersemesters 1894/95, in dem ich ein Kolleg über Elektrochemie las, fertiggestellt. Es ist in erster Linie für Studierende der Naturwissenschaft und solche bestimmt, die nach vollendetem Studium bereits in der Praxis stehen; weiterhin aber für jeden, der sich für Elektrochemie interessiert. Ich habe mich bemüht, nach Möglichkeit allgemein verständlich zu schreiben, möchte aber bemerken, daß für den, der mit geringen Vorkenntnissen an das Lesen des Buches herantritt, ein ernstes Studium erforderlich ist, um rechten Nutzen davon zu haben. Es gibt in der neuen Elektrochemie gewisse Anschauungsweisen, die sich ein jeder zu eigen machen muß, und dieses völlige Aneignen geht eben nicht ohne Arbeit.

Das Buch gewährt einen Überblick über den gegenwärtigen Standpunkt der Elektrochemie; auch dürfte einiges neue darin zu finden sein. Ohne die Vorarbeiten, die in den Ostwaldschen Schriften über Elektrochemie vorliegen, sowie ohne den persönlichen, für mich gewinnreichen Verkehr mit Herrn Professor Dr. W. Ostwald wäre es mir kaum möglich gewesen, dies Buch zu schreiben. Vorstehende Widmung soll meiner Dankbarkeit Ausdruck geben.

Leipzig, Ende September 1895.

M. Le Blanc.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die letzten drei seit dem Erscheinen der zweiten Auflage verflossenen Jahre brachten eine Fülle von Arbeiten auf elektrochemischem Gebiete, die, wenn sie auch nicht die bisherigen Grundlagen dieses Wissenschaftszweiges änderten, doch eine Menge neuer Tatsachen kennen lehrten und auch unsere Ansichten in mancher Beziehung erweiterten und vertieften. Um diesen Fortschritten gerecht zu werden, war öfters eine gründliche Umarbeitung des Buches notwendig, die mitunter einige Mühe erforderte, zumal der bisherige Umfang des Buches nicht wesentlich erweitert werden sollte. Besondere Sorgfalt wurde auch darauf verwandt, die theoretischen Auseinandersetzungen, wenn irgend möglich, durch Beispiele aus der Praxis zu beleben.

Die freundliche Aufnahme der zweiten Auflage ist mir durch eine Anzahl Zuschriften und mündliche Äußerungen zum Ausdruck gekommen, die auch Vorschläge zu Verbesserungen brachten; ich habe alle mit Dank berücksichtigt.

Von Übersetzungen ist bisher eine englische und eine italienische erschienen; eine französische der neuen Auflage befindet sich in Vorbereitung.

Für die Unterstützung beim Lesen der Korrekturen bin ich dieses Mal Herrn Dr. J. Brode besonderen Dank schuldig.

Karlsruhe i. B., Ende Juni 1903.

M. Le Blanc.

Inhaltsverzeichnis.

I.

Einführung. — Grundbegriffe der Elektrizitätslehre.

Ehe wir in das eigentliche Studium der Elektrochemie eintreten, erscheint es zum besseren Verständnis zweckmäßig, uns über die elektrischen Grundbegriffe Klarheit zu verschaffen.

Energie, Stromstärke, elektromotorische Kraft. Widerstand. Eine hervorragende Rolle im Leben des Menschen spielt die Energie. Werden Lebensmittel oder Kohlen gehandelt, so hat der Käufer das wesentlichste Interesse an den Energiemengen, die er erhält. Auch bei Abgabe von elektrischem Strom kommt es in erster Linie dem Abnehmer auf die Menge elektrischer Energie an, die ihm geliefert wird, und danach bemißt sich der Preis, den er zu zahlen hat. Wir können fünf Hauptarten von Energie unterscheiden:

1. Mechanische Energie.
2. Wärme-Energie.
3. Elektrische Energie.
4. Chemische Energie.
5. Strahlende Energie.

Diese Energien sind ineinander umwandelbar. Für einige von ihnen hat man bestimmte willkürliche Einheiten festgesetzt, z. B. bezeichnet man als Einheit für die mechanische Energie in der Technik die Arbeit, die nötig ist, um 1 Kilogrammgewicht 1 *m* hoch zu heben. In der Wissenschaft ist neben dem $g \cdot cm$-System, das dem technischen $kg \cdot m$ analog ist, das sogenannte Centimeter-Gramm-Sekunden-System (C.-G.-S.-System) in Gebrauch, und nach ihm gilt als Arbeitseinheit (Erg) jene Arbeit, welche man erhält, wenn die Krafteinheit (Dyne) über die Längeneinheit (*cm*) wirkt. Als Krafteinheit ist die Kraft gewählt, die der Grammmasse in der Sekunde die Beschleunigung von 1 *cm* erteilt. Man hat Grammmasse und Grammgewicht scharf voneinander zu unterscheiden. Die Masse eines Körpers ist unveränderlich, und ihre Einheit, d.i. die Grammmasse, wird uns dargestellt durch die Masse eines Wasser-

würfels von 1 *cm* Kantenlänge bei 4° C.[1]) Weiterhin kann die Masse jedes Körpers, die bei gleichen wirkenden Kräften dieselbe Beschleunigung wie obiger Wasserwürfel erfährt, als Masseneinheit bezeichnet werden. Das Grammgewicht ist dagegen auf der Oberfläche der Erde veränderlich und stellt eine Kraft vor, nämlich die, mit der die Grammmasse von der Erde angezogen wird. Da nun ein Körper durch die Erdanziehung unter der Breite von 45° eine Beschleunigung von 980,6 *cm* in der Sekunde erhält, so ist 1 Grammgewicht = 980,6 Dynen und die technische Arbeitseinheit $1\,kg \cdot m = 10^5\,g \cdot cm = 10^5 \cdot 980{,}6$ Erg.

Nach einer solchen Festsetzung kann man natürlich in einem gegebenen Fall die Menge der mechanischen Energie in den gewählten Einheiten angeben und ist dadurch in den Stand gesetzt, verschiedene derartige Energiemengen zu messen und miteinander zu vergleichen. Für die Wärme wollen wir als Einheit diejenige Menge wählen, welche nötig ist, um 1 *g* Wasser von 15° um 1° zu erwärmen,[2]) man hat ihr den Namen Kalorie (cal) gegeben.

Hat man für zwei Arten von Energie Einheiten festgesetzt, so kann man auch weiterhin unter Voraussetzung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie leicht ausfindig machen, wie viel Einheiten der einen Energie eine Einheit der zweiten Energie geben. Durch das Experiment hat man ermittelt, daß $42\,600\,g \cdot cm = 41\,770 \cdot 10^3$ Erg in Wärme umgewandelt 1 cal liefern. Man nennt deshalb diese Zahlen das mechanische Wärmeäquivalent.

Auf ähnliche Weise hat man nun in Bezug auf alle fünf Energien zueinander zu verfahren; doch sind vorläufig nur noch für die elektrische Energie Einheiten festgestellt worden, sodaß wir außer dem mechanischen Wärmeäquivalent noch von einem elektrischen Wärmeäquivalent und von einem mechanisch-elektrischen Äquivalent sprechen dürfen. Wir werden diese Größen bald kennen lernen.

Wir können uns hier mit der Tatsache der Umwandlung begnügen und brauchen uns nicht auf die Frage einzulassen: unter welchen Umständen gehen die verschiedenen Energien in-

---

[1]) Tatsächlich gilt als Masseneinheit der tausendste Teil eines in Paris befindlichen Stückes Platin, das sehr nahe tausendmal so groß ist als obige theoretische Einheit.

[2]) S. Nernst, Theoretische Chemie, II. Aufl., 1898, S. 11.

einander über. Dagegen wollen wir etwas näher den Fall untersuchen, wo zwei Gebilde im Besitz verschiedener Mengen der gleichen Energie miteinander so in Berührung kommen, daß ein Übergehen der Energie von dem einen Körper zu dem anderen möglich wird. Wir wollen diese Betrachtung an der Volumenergie zweier Gase ausführen.

Die Volumenergie ist eine Art der mechanischen Energie, wir können sie demnach in den oben definierten mechanischen Einheiten messen. Haben wir eine Gasmenge in einem Gefäß, so sagen wir, das Gas besitzt eine bestimmte Menge Volumenergie, denn indem es sich ausdehnt, ist es imstande Arbeit zu leisten.[1]) Das Gefäß habe beispielsweise nebenstehende Gestalt und stehe in einem luftleeren Raum; der Stempel A habe das Gewicht 100 g. Wird nun etwa durch Erwärmung des Gases der Stempel A aus der Lage a in die Lage b gebracht, die um 50 cm von ersterer entfernt liege, so sind vermittels der Volumenergie des Gases 100 g 50 cm hoch gehoben, d. h. $100 \cdot 50 = 5000\, g\,.\,cm$ geleistet worden; um diese Größe ist natürlich die Volumenergie des Gases verringert worden. Hat im vorliegenden Fall der Stempel einen Querschnitt von 100 qcm, so wiegt die Einheit des Querschnittes 1 g, und man sagt, der Stempel übt einen Druck p von 1 g aus. Das Volum v, über das hin der Stempel, während er aus der Lage a in die Lage b überging, bewegt wurde, ist $= 5000$ ccm, danach gibt das Produkt $p \cdot v$, ausgedrückt in g und ccm ebenfalls 5000, d. h. es gibt das Produkt $p \cdot v$ direkt die Anzahl von $g \cdot cm$ an, die gewonnen worden sind.

Fig. 1.

Stellen wir uns nun ein Gefäß mit starren Wänden in umstehender Form (Fig. 2) vor. Der Stempel C sei beweglich, links vom Stempel befinde sich Wasserstoffgas, rechts Stickstoff.

[1]) Um nicht zu Irrtümern Anlaß zu geben, sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Arbeit, die beim Ausdehnen eines (idealen) Gases geliefert wird, nicht aus der inneren Energie des Gases stammt. Das Gas ist nur der Vermittler, der die Wärme der Umgebung in Arbeit umsetzt. Wenn wir einem Gase eine bestimmte Energiemenge entziehen, so heißt dies: das Gas liefert uns diese Energiemenge in Gestalt von mechanischer Energie auf Kosten der Wärme der Umgebung. Behalten wir dies im Auge, so können wir der Einfachheit halber es so darstellen, als ob dem Gase selbst diese Volumenergie innewohne.

Wird von beiden Gasen der gleiche Druck auf den Stempel ausgeübt, so bleibt er in Ruhe, und es findet keine Energieübertragung von dem einen auf das andere Gas statt. Wir sehen also, daß der Energieübergang von den Energiemengen, die miteinander in Berührung kommen, gänzlich unabhängig ist. Das Gas rechts besitzt ja natürlich einen sehr viel größeren Energieinhalt als das links, und wir können ihn uns, indem wir das Volum größer wählen, noch beliebig erhöht denken. Ändern wir aber die Dichte eines der beiden Gase und damit den Druck, so gerät der Stempel sofort in Bewegung, das Volum des dichteren Gases vergrößert sich, das Gas verliert Volumenergie, das des anderen verkleinert sich, dieses gewinnt Volumenergie, und Gleichgewicht tritt erst ein, wenn der von beiden Gasen auf den Stempel ausgeübte Druck gleich geworden ist. Da wir uns jede Menge Volumenergie durch das Produkt $p \,.\, v$ ausgedrückt denken können, so stellt sich uns die Energie, die wir stets mit E bezeichnen werden, als ein Produkt zweier Faktoren dar, $E = p \cdot v$. Der eine Faktor p besitzt, wie wir gesehen haben, die wichtige Eigenschaft, das Gleichgewicht zu regeln, und wir nennen diese Größe die Intensitätsgröße. Die andere Größe v ist dann einfach gleich $\frac{\text{Energie}}{\text{Intensität}}$, sie bestimmt die Menge Energie, die bei gegebener Intensität einem Gebilde zukommt und heißt die Kapazitätsgröße, in diesem Falle ist sie als Volum besonders anschaulich.

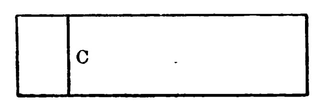


Fig. 2.

Man hat für verschiedene Energiearten eine solche Zerlegung in zwei Faktoren vornehmen können, was sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat, denn das Verständnis und die Beherrschung der Erscheinungen wird dadurch außerordentlich erleichtert. Auch die elektrische Energie kann als das Produkt zweier bekannter Faktoren angesehen werden; ich nenne sie schon jetzt $E = \pi \cdot q$. Man nennt π die elektromotorische Kraft, die Spannung oder auch Potentialdifferenz und q die bewegte Elektrizitätsmenge. Erstere Größe stellt die Intensitätsgröße, letztere die Kapazitätsgröße dar, was aus den folgenden Seiten ersichtlich wird.

Da wir keinen Sinn für die elektrischen Erscheinungen haben, so sind die elektrischen Grundbegriffe nicht so, ich möchte sagen, sinnfällig wie etwa die Grundbegriffe bei den mechanischen Energien. Um mit ihnen sicher arbeiten und sich etwas unter ihnen vorstellen zu können, ist es nötig, die Wirkungen der elektrischen Energie experimentell zu studieren. Auch mit dem Begriff einer Arbeitseinheit oder dem eines Meters könnte man keine Vorstellung verknüpfen, wenn man nicht die Wirkung einer Arbeitseinheit gespürt und die Länge gesehen hätte, die man mit dem Namen Meter belegt hat.

Nehmen wir ein Gefäß, das durch eine poröse Tonplatte, ein sogenanntes Diaphragma, in zwei Teile geteilt ist, gießen in den einen Teil eine Kupfersulfatlösung, in den anderen Teil eine Zinksulfatlösung und stecken einen Kupferstreifen in die Kupfer-, einen Zinkstreifen in die Zinklösung, so haben wir eine Anordnung, die man ein galvanisches Element nennt. Verbinden wir den Kupfer- und den Zinkstreifen, die beiden Pole des Elementes, durch einen Metalldraht, so erwärmt sich der Draht. Bringen wir eine Magnetnadel in die Nähe des Drahtes, so wird sie aus ihrer Lage abgelenkt, und zerschneiden wir endlich den Draht und befestigen an den beiden Enden zwei Platinplatten, die, ohne sich gegenseitig zu berühren, in eine Kupferlösung tauchen, so nehmen wir auf der einen Platinplatte eine Ausscheidung von metallischem Kupfer wahr. Aus diesen Beobachtungen müssen wir schließen, daß in dem Schließungsdraht irgend etwas vor sich geht, denn wir nehmen jetzt bestimmte Wirkungen wahr, die, bevor wir den Kupfer- und den Zinkstreifen durch den Draht verbanden, nicht vorhanden waren. Wir fassen die Gesamtheit dieser Erscheinungen, die wir stets in der gleichen Weise von neuem hervorrufen können, kurz zusammen und sagen: es fließt ein elektrischer Strom durch den Draht.

Von vornherein ist es ja denkbar, daß es auch einen Draht gibt, der zwar z. B. die Magnetnadel ablenkt, aber sich nicht erwärmt, der also nicht alle Eigenschaften des soeben besprochenen elektrischen Stromes zeigt, und dies ist auch früher von manchem vermutet worden. Tatsächlich ist dies nicht der Fall. Wir wissen aus langer Erfahrung, daß, wenn ein Draht eine der obigen drei Wirkungen zeigt, er auch stets die beiden anderen sowie noch eine Reihe weiterer zeigt, die uns hier nicht

wir etwa als Einheit eine zehnmal so große Stromstärke gewählt haben, so würde er natürlich gleich 0,1 sein.

Wir sind nun schon in der Lage, einzusehen, wie man unbekannte elektromotorische Kräfte oder Widerstände bestimmt. Wie man die Stromstärke J mißt, ist ja ohne weiteres klar: man wiegt die in der Zeiteinheit ausgeschiedene Kupfermenge in Milligrammen, und diese dividiert durch 0.3293 gibt die Stromstärke in Ampère. Will ich den Widerstand eines Stromkreises finden, so nehme ich etwa ein Daniell-Element, das 1,10 Volt besitzt und messe die Stromstärke. Sie habe den Betrag = 0,001 Ampère, dann muß nach dem Ohm'schen Gesetz W, der Widerstand,

$$\frac{1{,}10 \text{ Volt}}{0{,}001 \text{ Ampère}} = 1100 \text{ Ohm}$$

sein. Schalte ich in diesen selben Stromkreis, ohne den Widerstand zu ändern, statt des Daniells eine unbekannte elektromotorische Kraft π ein, so kann ich durch neue Messung der Stromstärke π leicht in Volt ausdrücken. Ergibt sich für die Stromstärke beispielsweise 0,01 Ampère, so ist π

$$0{,}01 \text{ Ampère} \cdot 1100 \text{ Ohm} = 11{,}0 \text{ Volt}.$$

Um zu einer noch klareren Anschauung in Betreff des elektrischen Stromes zu gelangen, wollen wir die Analogie mit einem Flüssigkeitsstrom verwerten. Der elektromotorischen Kraft entspricht der Druck, dem elektrischen Widerstand der Reibungswiderstand des Wassers, der elektrischen Stromstärke die Wasserstromstärke. Wenn man sagt, der Fluß besitzt eine gewisse Stromstärke, so heißt das, in der Zeiteinheit geht eine gewisse Menge Wasser durch den Querschnitt. Die Einheit der Stromstärke beim Wasser ist in der Wissenschaft nicht festgesetzt worden, man könnte etwa die Stromstärke eins nennen, bei der in der Zeiteinheit 1 *ccm* Wasser durch den Querschnitt hindurchgeht. Wie wir nun beim Wasserstrom von einer Wassermenge sprechen, so werden wir zweckmäßig auch beim elektrischen Strom von einer Elektrizitätsmenge sprechen, ohne daß wir uns aber etwas Stoffliches darunter vorzustellen brauchen, und wir sagen: bei der Stromstärke ein Ampère geht die Elektrizitätsmenge eins = 1 Coulomb durch den Querschnitt in der Zeiteinheit. Die gesamte während eines Zeitabschnittes durch den Querschnitt eines Leiters gegangene Elektrizitäts-

menge bekommen wir demnach durch Multiplikation der Stromstärke mit der Zeit.

Allgemein unterscheidet man in der Elektrizitätslehre zwischen elektromotorischer Kraft einerseits und Potential oder Spannung bezw. Potentialdifferenz oder Spannungsdifferenz anderseits. Die elektromotorische Kraft bedeutet den im Element vorhandenen Potentialsprung, also bei konstantem Element eine unveränderliche Größe, und ist dem konstanten Anfangsdruck zu vergleichen, mit dem eine Wassermenge durch ein Rohr getrieben wird. Das Potential oder die Spannung stellt mir den längs der Leitung wechselnden »elektrischen Druck« an den einzelnen Stellen dar.

In jeder Physikvorlesung wird folgender Versuch vorgeführt: Durch eine ziemlich enge Röhre wird Wasser unter einem bestimmten Druck getrieben, an verschiedenen Punkten der Röhre sind Wasserstandsrohre angebracht (s. nebenstehende Fig. 3); die Standhöhe des Wassers gibt mir den Druck an, mit dem das Wasser an der betreffenden Stelle noch durch das Rohr getrieben wird. Betrachten wir den Teil der Röhre von a bis b, so ist der Druck von H bis zu h gefallen, mit letzterem Druck tritt die Flüssigkeit aus der Röhre hinaus. Die Arbeitsmenge, die ich gewinnen kann, wenn eine Wassermenge M unter dem Druck p (pro qcm) durch ein Rohr sich bewegt, ist $M\,p$. Während sich die Wassermenge M von a bis b bewegt hat, ist also ihre Leistungsfähigkeit von MH auf $M\,h$ gesunken. Die Energiemenge $M\,(H—h)$ ist dazu verbraucht worden, um die Reibung zu überwinden, d. h. sie ist in Wärme umgewandelt worden, die sich in der Umgebung zerstreut hat und für uns verloren ist. Nur die Arbeitsmenge Mh steht mir zu freier Verfügung, diese kann ich in irgend welcher Form zum Treiben von Turbinen usw. verwerten. Es ist ohne weiteres klar, wie sehr es auf die Größe des Zuleitungsrohres ankommt. Je größer ich dieses wähle, desto geringer mache ich die Reibung, und desto mehr Arbeit wird zum Gebrauch bleiben.

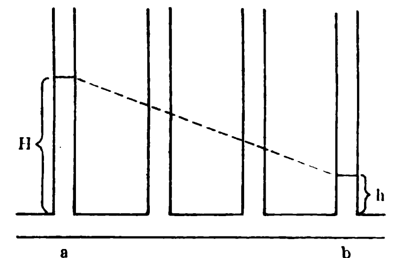


Fig. 3.

Ähnliche Verhältnisse finden wir beim elektrischen Strom. Der Draht $A\,B$ (Fig. 4) stelle einen ausgespannten Stromkreis vor. Ebenso wie wir beim Wasser den Druck durch Wasserstandsrohre oder Manometer bestimmen, können wir hier die Spannung durch Elektrometer (siehe später) messen. Wir finden für A die Spannung (hier elektromotorische Kraft) π, für B dagegen 0, wenn B mit der Erde leitend verbunden ist. Weiterhin, genau so wie oben, verfügen wir, wenn wir die Elektrizitätsmenge q durch den Stromkreis hindurchgehen lassen, in A über die elektrische Energie πq, in B über 0. Die gesamte Energie πq ist auf dem Wege in Wärme verwandelt worden und für uns verloren gegangen. Verlangen wir jedoch an irgend einem Punkte des Stromkreises eine Arbeitsleistung, z. B. durch Zer-

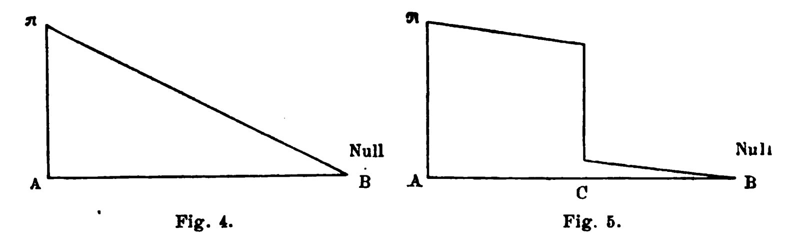


Fig. 4. Fig. 5.

setzung einer Lösung, so können wir fast die gesamte elektrische Energie in nutzbare Arbeit umwandeln, und zwar ist es ganz gleichgültig, an welcher Stelle wir die Arbeit leisten lassen; nur ein kleiner Teil, der vom gewählten Material, seinem Querschnitt u. s. w. abhängig ist, geht für uns stets als Wärme verloren. Schalten wir die Lösung etwa in C ein, so zeigt uns das Elektrometer obenstehenden Abfall (Fig. 5) an, wenn man zur Zersetzung der Lösung nahezu die Energiemenge πq braucht. Fig. 6 zeigt uns den Abfall der Spannung, wenn der Arbeitsverbrauch nur halb so groß ist. Analog können wir auch die beim vorher betrachteten Wasserstrom verloren gegangene Energiemenge $M\,(H—h)$ fast ganz in nutzbare Arbeit umsetzen. Schließe ich z. B. das Rohr bei b, so steigt der Druck sofort von h bis H, und ich verfüge nun über die Energiemenge $M H$ an diesem Punkt, die ich nach Belieben umsetzen kann. Der Wasserstrom unterscheidet sich insofern vom elektrischen, als er mit einer gewissen kinetischen Energie das Leitungsrohr verlassen kann, welche Eigenschaft dem anderen abgeht.

Haben wir irgend einen galvanischen Stromkreis, so können wir uns stets den soeben geschilderten Fall herstellen: An einem Punkte hat die Spannung den größten Wert und fällt, falls keine Arbeitsleistung verlangt wird, bei überall gleichem Widerstand des Stromkreises gleichmäßig bis zu Null ab. Ist irgend eine Arbeit zu leisten, wozu eine bestimmte elektrische Energie und demnach eine bestimmte Spannung erforderlich ist, so fällt an dem Punkte, wo die Arbeit gefordert wird, die Spannung um den betreffenden Wert. Ist dieser Abfall $= p$, so verteilt sich der Abfall des zur Arbeitsleistung nicht verwendeten Restes der Spannung, $\pi - p$, gleichmäßig über den ganzen Stromkreis.

Hat der Stromkreis nicht in allen Teilen den gleichen Widerstand, so verteilt sich der Abfall der überschüssigen Spannung

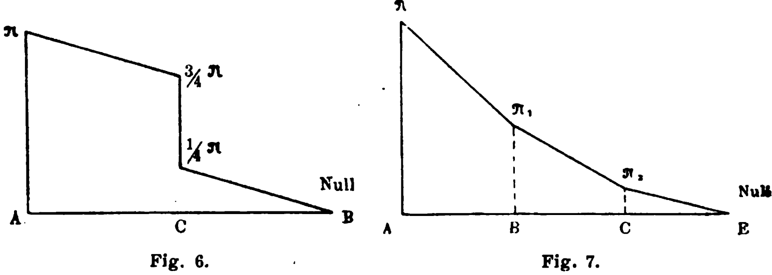


Fig. 6. Fig. 7.

proportional dem Widerstand. Ist z. B. (Fig. 7) der Widerstand der Strecke AB ($= 4$ a) doppelt so groß als der von BC ($= 2$ a) und viermal so groß als der von CE ($=$ a), und ist π die Spannung des aus diesen drei Teilen sich zusammensetzenden Stromkreises, so geschieht der Abfall in der gezeichneten Weise. Es ist dies eine notwendige Folgerung aus dem schon erwähnten Ohm'schen Gesetz: $J = \frac{\pi}{W}$. Das Ohm'sche Gesetz gilt nämlich sowohl für den ganzen Stromkreis als auch für jeden beliebigen Teil. Der für einen Teil in Betracht kommende Wert von π ist der Spannungsunterschied zwischen den beiden Enden des Teiles, und W ist dann der Widerstand des Teiles. Für Fig. 7 gilt demnach, da in jedem Stromkreise die Stromstärke in allen Punkten unabhängig vom Widerstand usw. gleich ist, was ja bekanntlich auch beim Wasserstrom der Fall ist:

$$J = \frac{\pi}{7\,\text{a}} = \frac{\pi - \pi_1}{4\,\text{a}} = \frac{\pi_1 - \pi_2}{2\,\text{a}} = \frac{\pi_2}{\text{a}}.$$

Folglich müssen sich die Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Punkten verhalten wie die entsprechenden Widerstände.

Ob der Widerstand durch ein Metall oder eine Flüssigkeit gebildet wird, ist gleichgültig. Bei einem galvanischen Element z. B., dessen beide Pole durch einen Draht verbunden sind, setzt sich der Gesamtwiderstand des Stromkreises zusammen aus dem äußeren Widerstand, dem des Drahtes, und dem inneren Widerstand, gewöhnlich dem der Flüssigkeit, die im Element vorhanden ist, beim schon beschriebenen Daniell-Element dem der Zink- und Kupfersulfatlösung. Ist der äußere Widerstand etwa gleich 1000 Ohm, der innere gleich 100 Ohm, so beträgt der Abfall der Spannung, wenn die elektromotorische Kraft des Elementes 1,10 Volt ist, für den erstern 1 Volt, für den letztern 0,1 Volt. Man unterscheidet nun die elektromotorische Kraft eines Elementes und seine »Klemmspannung«; unter letzterer versteht man den Spannungsunterschied, der zwischen den beiden Polen längs des äußeren Widerstandes stattfindet. Für das Daniell-Element im obigen Fall ist die Klemmspannung 1 Volt. Bezeichnet man die elektromotorische Kraft mit E, die Klemmenspannung mit ε, den inneren Widerstand mit W_1, den äußeren mit W_2, so gilt stets die Beziehung:

$$\frac{E}{\varepsilon} = \frac{W_1 + W_2}{W_2}.$$

Wird der äußere Widerstand immer größer gemacht, so nähert sich die Klemmspannung immer mehr der elektromotorischen Kraft des Elementes, und wird der Widerstand unendlich groß, d. h. ist das Element ungeschlossen, so werden die beiden Größen identisch. Bei offenem Stromkreis findet nirgends ein Spannungsabfall statt, denn dieser kann nur eintreten, wenn ein Strom und damit eine Umwandlung in Wärme bezw. eine Arbeitsleistung eintritt. Mit Ausnahme des letzten Falles ist also die Klemmspannung stets kleiner als die elektromotorische Kraft und hängt ab von dem Verhältnis des äußeren zum gesamten Widerstand.

Elektrisches Wärmeäquivalent. Wir haben bisher lediglich aus Analogie angenommen, daß der Ausdruck πq die elektrische Energie darstellt; vielleicht tut dies jedoch ein anderer Ausdruck, etwa πq^2? Wir können leicht experimentell die Richtigkeit unserer Annahme dartun; zugleich werden wir dabei

das elektrische Wärmeäquivalent berechnen. Es herrsche in einem Stromkreis die elektromotorische Kraft π, ausgedrückt in Volt oder mit anderen Worten: es falle in einem Stromkreis die Spannung vom Maximalwert π bis 0 ab. Ich will hier einschalten, daß der Anfänger leicht geneigt ist, sich durch den zuerst gebrauchten Ausdruck in die Irre führen zu lassen, und anzunehmen pflegt, daß der Wert π für die Spannung im ganzen Stromkreis unverändert bleibt. Dies ist jedoch, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall. Sodann fließe in der Zeiteinheit die Elektrizitätsmenge q durch den Querschnitt, ausgedrückt in Coulomb, oder, wie wir auch sagen können, denn Elektrizitätsmenge in der Zeiteinheit bedeutet ja Stromstärke, es herrsche die Stromstärke q, ausgedrückt in Ampère. Denken wir uns den ganzen Stromkreis in ein Kalorimeter gesetzt, so muß, da die elektrische Energie, wenn wir keine Arbeit leisten lassen, sich vollständig in Wärme umsetzt, sich in der Zeiteinheit eine Wärmemenge entwickeln, die gleichwertig ist dem Produkt $\pi\, q$, vorausgesetzt, daß dieses die elektrische Energie darstellt. Nehmen wir nun einen anderen Stromkreis, in dem wir die elektromotorische Kraft $\frac{\pi}{2}$ und die Stromstärke $2\,q$ haben, so muß die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge der obigen gleich sein, da $\frac{\pi}{2} \cdot 2\,q = \pi\,q$ ist. Ebenso muß bei jeder beliebigen Änderung von π und q, insofern nur das Produkt den gleichen Wert behält, die in der Zeiteinheit entwickelte Wärme gleich bleiben. Dies ist nun in der Tat der Fall. Lassen wir weiterhin bei gleichbleibendem q die elektromotorische Kraft $= 2\,\pi$ werden, so wird auch eine doppelte Wärmemenge erzeugt u. s. w. Damit ist bewiesen, daß das Produkt $\pi\,q$ die elektrische Energie darstellt.

Die Berechnung des elektrischen Wärmeäquivalentes ist nun außerordentlich einfach. Die Einheit der elektrischen Energie drücken wir natürlich aus durch das Produkt 1 Volt mal 1 Coulomb. Wir brauchen nur die Wärmemenge zu messen, die entwickelt wird, wenn 1 Coulomb mit der elektromotorischen Kraft 1 Volt durch einen Stromkreis getrieben ist, oder anders ausgedrückt, wenn 1 Coulomb einen Abfall von 1 Volt erlitten hat, unabhängig vom Widerstand, denn dieser bestimmt nur die Zeit, in der dieser Abfall sich

vollzieht, und der Begriff der Arbeit ist unabhängig von der Zeit. Sind dies K Kalorien, so bedeutet $\frac{1}{K}$ das elektrische Wärmeäquivalent. Es zeigt an, wieviel elektrische Einheiten einer Wärmeeinheit gleichwertig sind. Es ist gefunden worden, daß

$$1 \text{ Volt} \times \text{Coulomb} = 0{,}2394 \text{ cal oder}$$
$$4{,}177 \,.\, \text{Volt} \times \text{Coulomb} = 1 \text{ cal sind.}$$

Das mechanisch-elektrische Äquivalent ist, da

$$1 \text{ cal} = 42\,600\; g \,.\, cm,$$
$$1 \text{ Volt} \times \text{Coulomb} = 10\,200\; g \,.\, cm.$$

πq stellt uns die elektrische Energie dar, die wir in einem Drahtstück zur Verfügung gehabt haben, zwischen dessen Enden die Potentialdifferenz π herrscht und durch dessen Querschnitt die Elektrizitätsmenge q hindurchgegangen ist. Lassen wir sie sich vollkommen in Wärme umwandeln, so gilt

$$\pi \cdot q = k \cdot A,$$

wo A die gesamte entstandene Wärmemenge und k einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Nennen wir die zugehörige Stromstärke i, so haben wir $\pi \cdot i = k \cdot a$,
wo a die in der Zeiteinheit umgewandelte Wärmemenge bedeutet. Nach dem Ohm'schen Gesetz ist nun

$$\pi = k' \cdot i \cdot W.$$

Substituieren wir, so bekommen wir

$$i^2 \cdot W = k'' \cdot a.$$

Die in einem Stromkreise (oder Teil eines Stromkreises) in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist proportional dem Widerstand und dem Quadrat der Stromstärke. Dieses Gesetz wird nach dem Entdecker das Joulesche Gesetz (1841) genannt, und seine experimentelle Bestätigung bildet umgekehrt eine Gewähr für die Richtigkeit des Ohmschen Gesetzes.

Wählen wir zu Einheiten für a, W und i die Kalorie, das Ohm und das Ampère, so ist die in der Zeiteinheit entwickelte Anzahl Kalorien $= 0{,}2394 \cdot \text{Ampère}^2 \cdot \text{Ohm}$.

Folgende Angaben dürften noch von Interesse sein. 1 Voltcoulomb wird auch 1 Joule genannt und ist in Erg ausgedrückt $= 10^7$. Eine gewisse Anzahl Joule bezeichnet demnach eine gewisse Energiemenge, unabhängig von der Zeit. Dividiert man die Energiemenge, welche etwa eine Maschine während

einer bestimmten Zeit geliefert hat, durch diese Zeit, ausgedrückt in Sekunden, so erhält man die in der Zeiteinheit von der Maschine gelieferte Energie, die man als Arbeitsfähigkeit oder Effekt der Maschine bezeichnet. Die Einheit des Effekts 1 Voltampère heißt 1 Watt; sie ist vorhanden, wenn die Maschine in der Zeiteinheit, einer Sekunde, die Arbeit 1 Joule liefert. Es gilt allgemein die Beziehung:

$$\text{Watt} = \frac{\text{Joule}}{\text{Sekunden}} = \frac{\text{Voltcoulomb}}{\text{Sekunden}} = \text{Voltampère}.$$

Der Effekt multipliziert mit der Zeit gibt wiederum die gesamte in dieser Zeit gelieferte Energie: 1 Wattsekunde = 1 Joule; 1 Wattstunde = 3600 Joule. In der Technik wird anstatt mit Joule bez. Kilojoule meistens mit Wattstunden bez. Kilowattstunden gerechnet, ebenso wie die Elektrizitätsmengen nicht nach Coulomb, sondern nach Ampèrestunden gezählt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß 1 Ampèrestunde = 3600 Coulomb ist. Eine Tabelle, welche die verschiedenen gebräuchlichen Energieeinheiten aufeinander bezieht, befindet sich am Schlusse des Buches.

Elektrischer Ofen. Die genauere Kenntnis der geschilderten Beziehungen zwischen elektrischer Energie und Wärme ist für Wissenschaft und Technik von großer Wichtigkeit. Handelt es sich um die Erzeugung sehr hoher Temperaturen, von 1500° bis 3000° und darüber, wie sie z. B. bei der Darstellung von Calciumkarbid aus Kalk und Kohle nach der Gleichung:

$$CaO + 3\,C = CaC_2 + CO,$$

nötig ist, so bietet die elektrische Erhitzung oft das einzige Mittel, um den erforderlichen Wärmegrad überhaupt oder wenigstens unter den wirtschaftlich günstigsten Bedingungen zu erreichen. Die Vorrichtung, in der man solche Prozesse sich abspielen läßt, heißt »elektrischer Ofen«.

Eine Art der Heizung, auf die wir ein wenig näher eingehen wollen, besteht darin, daß man die beiden Enden eines Stromkreises isoliert durch zwei gegenüberliegende Wandungen des Ofens führt und sie im Innern durch einen Stab aus widerstandsfähigem Material, etwa Kohle, verbindet, der einen im Verhältnis zum äußern Stromkreis hohen elektrischen Widerstand besitzt. Je größer das Verhältnis des inneren zum äußeren Widerstand ist, desto besser ist die Ausnutzung der Energie.

Vermittels dieser Anordnung kann man in einem kleinen Raume fast die ganze von einer Stromquelle gelieferte elektrische Energie in Wärme umsetzen und sie auf das um den Stab geschichtete Reaktionsgemisch übertragen. Der Höhe der Temperatur ist nur durch die Unbeständigkeit des Leitungsmaterials eine Grenze gesetzt; die Ausnutzung der Wärme ist vorzüglich, da die Erwärmung von innen heraus erfolgt. Ein Zahlenbeispiel sei zur Erläuterung der thermischen Wirkung des elektrischen Stromes hierher gesetzt.

Angenommen, wir haben eine elektromotorische Kraft von 100 Volt zur Verfügung und der Leitungswiderstand des äußern Stromkreises, d. h. des außerhalb des Ofens befindlichen, betrage 0,001 Ohm. Schließen wir dann den Stromkreis durch einen inneren Ofenwiderstand von 0,099 Ohm, so erhalten wir, da der Widerstand des ganzen Stromkreises 0,1 Ohm beträgt, einen Strom von $\frac{100 \text{ Volt}}{0{,}1 \text{ Ohm}} = 1000$ Ampère. Da ja der Potentialabfall proportional dem Widerstand ist, so messen wir, daß längs des äußeren Stromkreises ein Abfall von 1 Volt, längs des inneren ein solcher von 99 Volt statt hat, sich also 99% der zur Verfügung stehenden elektrischen Energie im Ofen in Wärme umsetzt. Die in der Sekunde dabei auftretende Anzahl Kalorien sind leicht zu ermitteln:

$99 \cdot 1000$ Wattsekunden $= 99000 \cdot 0{,}2394$ cal $= 23700$ cal
oder auch $(1000)^2 \cdot 0{,}099$ Amp.^{2}·Ohm-Sekunden $= 99000 \cdot 0{,}2394$ cal $= 23700$ cal.

Ist diese Wärmemenge etwa zu groß, so können wir der Stromquelle weniger Energie entnehmen, indem wir den Widerstand im Ofen vergrößern. Dadurch nutzen wir gleichzeitig die elektrische Energie noch besser aus, denn die Ausnutzung wird um so größer, je größer das Verhältnis des inneren zum äußeren Widerstand wird.

Eine wie große Wärmemenge man im einzelnen Falle zuführen muß, hängt von der nötigen Reaktionswärme, der Wärmekapazität der Stoffe und dem Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung ab.

Häufig ersetzt man den inneren Widerstand durch einen »Lichtbogen«, besonders wenn man die Erhitzung auf eine kleine Fläche konzentrieren will. Die Berechnung des dabei auftretenden Wärmeeffektes gestaltet sich ebenfalls wie vorhin gezeigt: man

braucht nur den Potentialunterschied der beiden Pole, zwischen denen der Lichtbogen übergeht, und die Stromstärke zu messen, um ihn sofort angeben zu können.

Eine höhere Temperatur als 3500° können hierbei die Kohlenspitzen selbst nicht annehmen, da dann der Kohlenstoff zu verdampfen beginnt, aber die im Lichtbogen befindlichen glühenden Gase können auf noch erheblich höhere Temperatur gebracht werden.

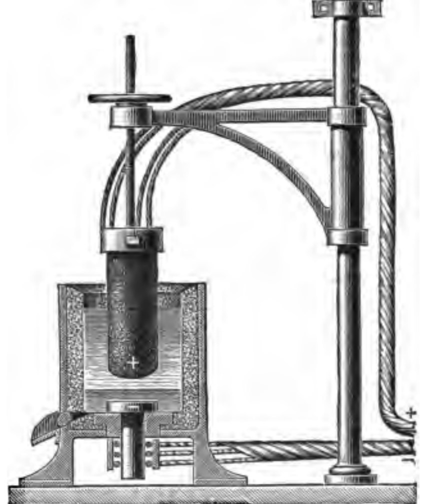


Fig. 8.

Beistehende Figuren[1]) 9 und 8 zeigen je ein Modell eines Widerstandsofens (von Borchers) und eines Lichtbogenofens (von Héroult); ausgeführt sind diese Öfen in den mannigfachsten Formen.

Da es in der Technik stets auf die wirtschaftliche Bedeutung einer Anlage in erster Linie ankommt, so hat sich die elektrochemische Industrie, insbesondere auch die, welche sich der elektrischen

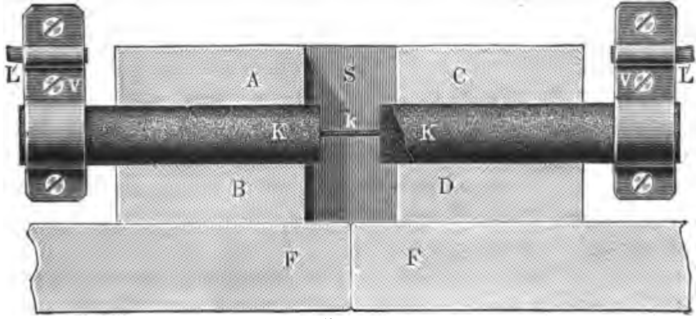


Fig. 9.

Öfen bedient, vorzugsweise an solchen Plätzen angesiedelt, an denen billige elektrische Energie, bis zu 1 ₰ pro Kilowattstunde

[1]) Die Figuren sind der Monographie von Minet »Gewinnung des Aluminiums«, W. Knapp, Halle a. S. 1902, entnommen und für den vorliegenden Zweck wohl ohne weitere Erklärung verständlich.

und darunter, zur Verfügung steht. So finden wir, daß im letzten Jahrzehnt in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, speziell am Niagarafall, in Frankreich, den Alpenländern, Norwegen mächtige Werke entstanden sind, die täglich viele Millionen *kgm* mit Hilfe des elektrischen Stromes in chemische Energie verwandeln. Um einen Begriff von der technischen Bedeutung dieser Anlagen zu geben, sei außer dem schon erwähnten wichtigen Calciumkarbidprozeß noch eine Anzahl weiterer Reaktionen kurz erörtert, die im elektrischen Ofen ausgeführt werden.

Meistens handelt es sich bei diesen Prozessen um die Reduktion von Oxyden durch Kohle. Wohl zuerst von Borchers wurde es ausgesprochen, daß alle Oxyde im elektrischen Ofen durch Kohle bei genügender Temperatursteigerung reduziert werden können. Es brauchen sich jedoch dabei keineswegs die reinen Metalle zu bilden, sondern es können Kohlenstoffverbindungen der Metalle entstehen. Außer dem Calciumkarbid wird das Siliciumkarbid (Carborundum), das besonders als Schleifmittel geschätzt ist, in größerem Maßstabe auf diesem Wege dargestellt:

$$SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO,$$

und weiterhin das Baryumkarbid:

$$BaO + 3\,C = BaC_2 + CO.$$

Letzteres soll beim Erhitzen im Stickstoffstrome Baryumcyanid geben, aus dem durch Umsetzung in wässeriger Lösung das technisch wichtige Natriumcyanid gewonnen werden kann.

Sodann werden verschiedene Metallegierungen im elektrischen Ofen durch Reduktion gewonnen unter Benutzung der in der Natur vorkommenden Mineralien als Ausgangsmaterial. Chromeisenstein ($FeO \cdot Cr_2O_3$) gibt mit der nötigen Kohlenmenge erhitzt eine Eisenchromlegierung mit über 60% Chrom. In analoger Weise erhält man aus dem Ilmenit ($FeO \cdot TiO_2$) Titaneisen mit wechselndem Gehalt an Titan je nach der Darstellungsweise. Diese Legierungen werden als Zusatz bei der Stahlfabrikation usw. verwandt.

Auch bei der Darstellung von Phosphor durch Erhitzen eines Gemisches von natürlichen Phosphaten (hauptsächlich Calciumphosphaten) mit Kohle und Quarz oder auch Kaolin bedient man sich zweckmäßig der elektrischen Erhitzung. Dabei geht folgende Umsetzung vor sich:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C = 2\,P + 3\,CaSiO_3 + 5\,CO.$$

Der überdestillierende Phosphor wird unter Wasser aufgefangen.

Schließlich sei erwähnt, daß man neuerdings auch dem äußerst wichtigen Problem der Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen durch Einwirkung des elektrischen Bogens auf Luft erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt hat.[1]) Die Luft wird gezwungen, den Wechselstromlichtbogen zu passiren, kommt dadurch auf hohe Temperatur, bei der einige Prozente Stickstoff-Sauerstoffverbindungen sich bilden, und wird dann rasch abgekühlt, wodurch eine Zersetzung jener Verbindungen verhütet wird.

Bei allen diesen Beispielen, die sich noch leicht vermehren ließen, übt der elektrische Strom, gleichgiltig ob Wechsel- oder Gleichstrom, lediglich eine thermische Wirkung aus.[2]) Der elektrische Ofen findet aber auch in solchen Fällen Verwendung, bei denen neben der elektrothermischen eine elektrolytische Wirkung des (Gleich-)Stromes ausgeübt wird, z. B. bei der Aluminiumdarstellung. Hier liefert der Strom einerseits die zur Herstellung der Schmelze nötige Wärme, anderseits zerlegt er aber die in der Schmelze enthaltenen Aluminiumverbindungen unter Ausscheidung des Aluminiums am negativen Pole.

Dunkle elektrische Entladung. Die Entladung zweier durch Luft oder ein anderes Dielektrikum getrennter entgegengesetzt geladener Körper erfolgt je nach vorhandener Potentialdifferenz, Entfernung und Gestalt der Elektroden in verschiedener Weise und kann auch in Form der sogenannten dunklen oder stillen Entladung d. h. unter einer wenig sichtbaren fahlen Lichterscheinung vor sich gehen. Diese unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Lichtbogen dadurch, daß nur das zwischen den Elektroden befindliche Gas den Stromdurchgang bewirkt, während bei dem Lichtbogen dies hauptsächlich die Elektrodendämpfe tun, welche, konstante Spannung vorausgesetzt, ein außerordentlich starkes Anwachsen der Stromintensität bedingen. Natürlich ist aus diesem Grunde auch die in der Zeiteinheit in Wärme umgesetzte elektrische Energie bei der Gasentladung viel geringer.

Vergrößert man successive die Spannung bis zum Übergang der Gasentladung in den Lichtbogen, so wächst unter ge-

---

[1]) Engl. Patent No. 8230, 1901; Muthmann und Hofer Berl. Ber. **36**, 438, 1903.

[2]) Bei derartigen Prozessen ist der Wechselstrom dem Gleichstrom im allgemeinen vorzuziehen.

wöhnlichen Umständen, sobald dieser Übergang stattfindet, die Stromstärke plötzlich sehr hoch an, während die Spannung bedeutend sinkt. Die Spannung durch Anwendung genügend mächtiger Maschinen zu früherer Höhe emporzubringen, ist im allgemeinen nicht möglich, da dann die Stromstärke bis zum Verdampfen der am schwersten flüchtigen Elektroden ansteigen würde. Trotzdem lassen sich unter gewissen Bedingungen alle möglichen Übergangserscheinungen zwischen Gasentladung und Lichtbogen herstellen z. B. solche Formen, bei welchen dicht an der Elektrode, an dem glänzenden Ausgangspunkt, im wesentlichen Elektrodendampf den Stromdurchgang bewirkt, in größerer Entfernung dagegen die Entladung in reine Gasentladung übergeht.[1]) Auch der Lichtbogen, welcher bei der soeben besprochenen Darstellung von Sauerstoff-Stickstoffverbindungen in Form einer ruhig brennenden Flamme auftritt, dürfte wohl richtiger als Gasentladung zu bezeichnen sein; bei Wechselströmen, auch solchen hoher Frequenz, ist selbstverständlich die Entladung stets diskontinuierlich; möglicherweise ist überhaupt jede Entladung diskontinuierlich.

Sicherlich sind dies die Funkenentladungen, die als Lichtbogen von außerordentlich kurzer Zeitdauer angesprochen werden können, die Stromstärke steigt dabei zu riesigen Werten an. Daß hier bei der Leitung auch Elektrodendämpfe eine Rolle spielen, ist außer aus spektroskopischen Beobachtungen auch aus dem Umstande zu schließen, daß man durch Überspringenlassen von Funken zwischen edlen Metallelektroden unter Wasser kolloidale Metallösungen herstellen kann.

Wie schon angedeutet, ist auch die stille Entladung (und der Funke) im stande, auf Gase chemisch einzuwirken. So wird zum Teil Wasserstoff und Stickstoff in Ammoniak, Wasserstoff und Cyan in Blausäure, Kohlenoxyd und Wasser in Ameisensäure, Sauerstoff in Ozon verwandelt. In einer Beziehung ist diese letzte technisch wichtige Reaktion sehr merkwürdig: bei allen bisher besprochenen Anwendungen des Wechselstromes kam es nur auf die Wärmemenge bez. Temperatur an, die der Strom erzeugt, hier kommt es, wie es scheint, auf die Form des Stromes d. h. die Kurve an, in der

---

[1]) Vergl. O. Lehmann, Elektrische Lichterscheinungen und Entladungen, W. Knapp, Halle a. S. 1898.

er auf- und absteigt bez. sich entladet; bei gleicher aufgewandter Menge elektrischer Energie können bei derselben Apparatenanordnung die Ausbeuten an Ozon sehr verschieden sein. Die näheren Vorgänge sind noch wenig geklärt.

Kapazität. Kurz sei noch an dieser Stelle der elektrischen Kapazität (c) (die sogenannte »elektrische Kapazität« hat nichts mit dem Kapazitätsfaktor der elektrischen Energie, der Elektrizitätsmenge, zu tun) gedacht, einer Begriffes, der allerdings mehr bei der statischen Elektrizität in Anwendung kommt. Man versteht hierunter das Aufnahmevermögen eines Körpers für Elektrizität und man definiert: Kapazität $= \frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Potential}}$, $c = \frac{q}{\pi}$. Bei Körpern mit verschiedenen Kapazitäten erzeugen also gleiche Elektrizitätsmengen verschiedene Drucke, und zu gleichen Drucken sind verschiedene Elektrizitätsmengen nötig. Als Einheit gilt das Farad, womit die Kapazität eines Körpers bezeichnet wird, der mit der Elektrizitätsmenge 1 Coulomb auf das Potential 1 Volt gebracht wird.

Die Kapazität eines Körpers ist unabhängig von seinem materiellen Inhalt, dagegen abhängig von seiner Größe, Gestalt, Temperatur, Umgebung.

Positive und negative Elektrizitätsmengen. Wir haben bisher den elektrischen Strom in Analogie mit einem Flüssigkeitsstrom gestellt, und diese Analogie ist besonders für den Anfang nützlich und erleichtert die Beherrschung der Erscheinungen. In der Tat liegen aber, wie schon angedeutet, die Verhältnisse etwas verwickelter. Schalten wir in einen Stromkreis etwa eine Lösung von Kupferchlorid ein in der Art, wie es früher angegeben ist, so nehmen wir an der einen Platinplatte eine Ausscheidung von metallischem Kupfer, gleichzeitig aber an der anderen eine Ausscheidung von Chlor wahr. Wenn die Ausscheidung des Kupfers die Vorstellung erweckt, als ob das in der Flüssigkeit gelöste Kupfer durch den elektrischen Strom nach der einen Elektrode hingeführt und dort niedergeschlagen werde, so gibt die Entwickelung von Chlor an der anderen Elektrode zu dem Glauben Anlaß, als ob das in der Flüssigkeit vorhandene Chlor in der entgegengesetzten Richtung bewegt werde. Wir kommen so, aus der wahrnehmbaren Bewegung ponderabler Materie unter dem Einfluß des Stromes, zu der Annahme, daß wir dem elek-

trischen Strom nicht wie dem Wasserstrom eine einseitige, sondern gleichzeitig zwei entgegengesetzte Bewegungsrichtungen zuzuschreiben haben. Wir wissen nun aber aus den Anfangsgründen der statischen Elektrizitätslehre, daß wir zwei Arten von Elektrizitätsmengen zu unterscheiden haben, die man mit den Namen positiv und negativ kennzeichnet, und so ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der elektrische Strom in der gleichzeitigen Bewegung der positiven Elektrizitätsmenge in der einen und der negativen Elektrizitätsmenge in der entgegengesetzten Richtung bestehen wird; eine Schlußfolgerung, die durch die bald zu besprechenden elektrometrischen Versuche gestützt wird. Die Kupferteilchen bewegen sich stets in der Richtung der positiven, die Chlorteilchen in der Richtung der negativen Elektrizität.

Es zeigen sich also bei der elektrischen Energie anders gestaltete Verhältnisse als bei der mechanischen Energie. Volum $\times$ Druck stellt eine Energiemenge vor; für den Kapazitätsfaktor, das Volum, gilt das Gesetz, daß seine Größe unabänderlich ist. Wir kennen auch nur eine Art von Volum. Bei der elektrischen Energie haben wir zwei Arten von Kapazitätsfaktoren $+q$ und $-q$, für diese Faktoren gilt das Gesetz, daß eine Menge $+q$ sich mit einer gleichgroßen Menge $-q$ zu 0 vereinigt und daß die gesamten vorhandenen Mengen $+q$ und $-q$ zusammengebracht Null geben.

Wir müssen uns daran gewöhnen, etwas abstrakt denken zu lernen; wir dürfen nicht fordern, daß eine Elektrizitätsmenge sich uns als etwas ebenso Handgreifliches darstellt wie etwa die Materie. Und bei schärferem Nachdenken finden wir, daß, wenn uns der Ausdruck Materie verständlich erscheint, wir eigentlich keinen Grund haben, den Ausdruck Elektrizitätsmenge unverständlich zu finden. Werden wir uns doch erst einmal klar, was wir unter Materie verstehen! Wir sprechen von »Materie«, wenn wir an einem Orte eine bestimmte Summe von Eigenschaften wahrnehmen. Die eine Eigenschaft ist z. B. die der Raumerfüllung d. h. des Vorhandenseins einer bestimmten Menge von Volumenergie. Drücken wir die Materie, so wollen wir ihr Volumen verkleinern, dazu gehört ein Arbeitsaufwand, und diesen spüren wir. Von dem Vorhandensein einer Elektrizitätsmenge sprechen wir ebenfalls, wenn wir eine Summe bestimmter Eigenschaften an einem Orte wahrnehmen. Diese Eigenschaften sind jedoch anderer Art als die vorherbesprochenen. Eine Raum-

erfüllung, eine Volumenergie, kommt z. B. der Elektrizitätsmenge nicht zu, deshalb ist sie nicht mit Händen zu greifen.[1]) Man fragt häufig, was haben wir uns unter einer Elektrizitätsmenge zu denken? Oder welcher Natur ist die Elektrizität? Man fragt aber niemals, welcher Natur ist die Materie? Beide Fragen sind gleich müßig. Die Worte »Materie« und »Elektrizitätsmenge« sind nichts weiter als zusammenfassende Ausdrücke für eine Reihe bestimmter Eigenschaften.

Reiben wir eine Siegellackstange mit einem wollenen Tuch, so setzen wir mechanische Arbeit in elektrische Energie um. Stets zeigen sich aber beide Körper, sowohl der reibende als der geriebene, elektrisch, der eine negativ, der andere positiv elektrisch. Es ist ein Naturgesetz, daß, falls elektrische Energie entsteht, sie stets an zwei räumlich getrennten Orten auftritt, die im übrigen außerordentlich nahe beieinander liegen können; es hängt dies mit den beiden vorhandenen Kapazitätsfaktoren zusammen. Man spricht gewöhnlich, und wir haben es auch getan, von einer Elektrizitätsmenge q, die durch einen Stromkreis geht, und bezeichnet als Richtung des Stromes die Richtung, in der sich die Kupferteilchen in der Lösung bewegen. Tatsächlich geht aber meistens neben der Menge positiver Elektrizität eine gewisse Menge negativer in entgegengesetzter Richtung und zwar stets derart, daß an allen Stellen des Stromkreises die Summe beider immer denselben Betrag hat. Die Bewegung positiver Elektrizität in der einen Richtung ist nämlich gleichwertig der Bewegung negativer Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung, und wir sind formal berechtigt und tun es um der Einfachheit willen, daß wir nur von der Bewegung der Elektrizitätsmenge q in einer Richtung, in der der Wanderung der Kupferteilchen, sprechen. Wir müssen jedoch stets vor Augen haben, daß diese Ausdrucksweise nicht dem wirklichen Tatbestande entspricht. Die im folgenden abzuhandelnden elektrometrischen Messungen an einem Stromkreise würden wir beispielsweise sonst gar nicht verstehen können.

---

[1]) Hierzu muß jedoch bemerkt werden, daß Helmholtz und andere der Elektrizität atomistische Struktur zuschreiben, also die Existenz positiver und negativer Elementarteilchen voraussetzen. Nach dieser Anschauung hat man demnach zwei neue einwertige nahezu masselose Elemente, das positive und negative Elektron, anzunehmen.

Elektrometrische Messungen. Für den Intensitätsfaktor der Wärmeenergie, die Temperatur, haben wir einen absoluten Nullpunkt = — 273° C. Auch für den Druck ist ein absoluter Nullpunkt vorhanden, von dem aus wir die Zählung bewerkstelligen: im luftleeren Raum herrscht der Druck Null. Von absoluten Geschwindigkeiten dagegen können wir nicht sprechen, wir können nur die relativen Geschwindigkeiten messen. Für unsere gewöhnlichen Messungen setzen wir die Geschwindigkeit, mit der sich die Erde bewegt, gleich Null. Sagen wir also, dieser Körper hat die Geschwindigkeit v, so heißt das, die Differenz zwischen seiner absoluten Geschwindigkeit und der absoluten der Erde ist gleich v. Ganz ähnlich verhält es sich mit dem Intensitätsfaktor der elektrischen Energie. Auch dieser tritt stets nur in Gestalt von Differenzen auf, einen absoluten Nullpunkt, von dem aus wir zählen, kennen wir nicht. Man setzt willkürlich die Spannung, die auf der Erdoberfläche vorhanden ist, gleich Null. Wollen wir einen Punkt eines Stromkreises auf die Spannung Null bringen, so haben wir nur diesen Punkt durch eine gute Leitung mit der Erdoberfläche zu verbinden, wir machen ihn dadurch gewissermaßen zu einem Teil der Oberfläche selbst.

Gemessen werden elektrische Spannungen durch Elektrometer. (Von den galvanometrischen Messungen sei hier abgesehen.) Es gibt davon eine Menge Konstruktionen, die uns hier nicht weiter angehen; das Prinzip ist bei allen gleich. Nehmen wir, um die Wirkungsart dieses Instrumentes verstehen zu lernen, zur Erläuterung das bekannte Goldblattelektrometer. Zuerst verbinden wir es mit der Erde, um es auf das Potential Null zu bringen: die Blättchen fallen zusammen. Legen wir es nun an einen Punkt an, dessen Spannung gemessen werden soll, so wird von diesem aus je nachdem positive oder negative Elektrizität in das Elektrometer eintreten. Je mehr übertritt, desto größer wird die auf den Blättchen sich ansammelnde Energiemenge, die Wirkungen wachsen an und die Blättchen gehen immer weiter auseinander. Die Menge der übertretenden Energie ist aber abhängig vom Druck, und somit gibt mir der Ausschlag der Blättchen ein Maß für die Spannung. Man kann nun das Elektrometer aichen und so direkt an ihm den Druck in Volt ablesen.

Wir werden uns jetzt einen Stromkreis (mit genügend großem und in allen Teilen gleichem Widerstand) denken, der in den Punkten *A B* (Fig. 10) eine Quelle elektrischer Energie von der Spannung 2 Volt besitzt, und das Elektrometer an verschiedene Punkte des Kreises anlegen, während wir andere abwechselnd mit dem Erdboden verbinden.

Verbinden wir zuerst die Mitte *C* leitend mit dem Erdboden, so finden wir beim Anlegen des Elektrometers an *A*, den Entstehungsort für positive Elektrizitätsmengen, daß sich das Elektrometer positiv ladet und eine Spannung von 1 Volt aufweist. Beim Anlegen an *B*, den Entstehungsort für negative Elektrizitätsmengen, bekommen wir das Elektrometer wiederum bis zu 1 Volt geladen, aber nun negativ. Im Punkte *C* zeigt das Elektrometer keine Ladung an. Zwischen *A* und *C* und *C* und *B* können wir alle möglichen Spannungen zwischen 0 und 1 Volt bekommen, der Abfall ist immer proportional dem Widerstande, nur ist im ersten Fall das Elektrometer stets positiv, im zweiten stets negativ elektrisch geladen. Die gleiche Anordnung ist vorhanden, wenn kein Punkt mit der Erde verbunden d. h. der Stromkreis isoliert ist. Ist dagegen *B* zur Erde abgeleitet, so erweist sich das Elektrometer beim Anlegen stets positiv elektrisch. Die Spannung beträgt in *A* 2 Volt, in *C* 1 Volt, in *B* null, dazwischen die entsprechenden Abstufungen. Bei Ableitung von *A* zur Erde bekommen wir überall nur Anzeige von negativer Elektrizität und in *B* 2 Volt, in *C* 1 Volt, in *A* null.

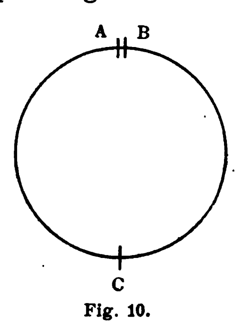


Fig. 10.

Wie zu sehen, liegen die Verhältnisse schon sehr übersichtlich, und durch eine graphische Darstellung können wir sie noch besser überblicken. Den eben beschriebenen Stromkreis mit den Punkten *A* und *B* denken wir uns aufgerollt und als Abszisse eines Koordinatensystems. In den einzelnen Punkten werden die zugehörigen Spannungen als Ordinaten aufgetragen; die Linie *A B* selbst stelle den Ort für die Spannung Null vor, die Spannungen, bei denen positive Elektrizitätsmengen vorhanden sind, werden nach oben, die mit negativen Elektrizitätsmengen nach unten hin eingetragen.

II.

Entwickelung der Elektrochemie bis zur Gegenwart.

Nicht viel über 2000 Jahre ist es her, seit die ersten elektrischen Erscheinungen wahrgenommen worden sind. Thales hat, wie es scheint, die Beobachtung gemacht, daß der Bernstein, ἤλεκτρον, unter Umständen die Fähigkeit erlangt, leichte Körper wie Holzschnitzel, Federn u. s. w. anzuziehen. Später fand man, daß auch anderen Stoffen als dem Bernstein die gleiche Fähigkeit zukommt, und man bezeichnete dann diese Eigenschaft als eine dem »ἤλεκτρον ähnliche«, was dann weiterhin kurz in »elektrische« überging. Die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität sind natürlich den Alten seit undenklichen Zeiten bekannt gewesen, denn Gewitter und das, was wir jetzt Elmsfeuer nennen, sind und waren namentlich in den südlichen Gegenden keine Seltenheiten; man war jedoch weit davon entfernt, diese Phänomene als »elektrische« anzusprechen. Bis vor 300 Jahren waren überhaupt unsere Kenntnisse der Elektrizität höchst mangelhaft; erst durch William Gilbert wurden sie im Anfange des 17. Jahrhunderts etwas vermehrt. Er lehrte zu den sehr wenigen bis dahin bekannten Stoffen, die durch Reiben elektrisch werden, eine ganze Menge neuer kennen und zeigte, daß anderen wiederum, wie den Metallen, diese Fähigkeit abgeht. Zugleich betonte er die Notwendigkeit, die Körper zu reiben, damit sie elektrisch werden. Von nun an wurde dem Studium der Elektrizität ein größeres Interesse entgegengebracht, namentlich erfand man bald Hilfsmittel, stärkere elektrische Wirkungen zu erzeugen, und 1733 wurde von Dufay der wichtige Satz zuerst ausgesprochen, daß es zwei entgegengesetzte Elektrizitäten gäbe, die er als Glas- und als Harzelektrizität voneinander unterschied.

Gegen Ende des 18. Jahrhunderts hatte sich die Kenntnis bereits derartig erweitert, daß man fünf Arten von Elektrizitätsquellen verzeichnen konnte. Die gewöhnliche und bis auf Franklin einzige Quelle war die Reibung, letzterer fügte die

Atmosphäre als zweite hinzu. Eine dritte wurde von Wilke entdeckt: Beim Erstarren geschmolzener Substanzen entsteht Elektrizität, die er electricitas spontanea nannte. Als eine vierte hatte sich die Erwärmung des Turmalins erwiesen und als fünfte und letzte der lebende tierische Organismus: man hatte die Fähigkeit des Zitterrochens, Zitteraals und Zitterwels', elektrische Schläge zu erteilen, mit Sicherheit erkannt.

Das Jahrhundert sollte nicht zu Ende gehen, ohne daß eine weitere und viel ergiebigere Elektrizitätsquelle den oben genannten hinzugefügt werden konnte. Im Jahre 1790 machte, wie eine Überlieferung berichtet, die Frau von Aloisio Galvani, medizinischem Professor an der Universität zu Bologna, zufällig die Beobachtung, daß ein Froschpräparat, dessen Kruralnerven mit der Spitze eines Skalpells in Berührung waren, stets in Zuckung geriet, so oft vermittels der im Zimmer befindlichen Elektrisiermaschine Funken hervorgerufen wurden. Sie machte ihren Mann darauf aufmerksam, und dieser widmete sich dem Studium der neuen Erscheinung aufs eifrigste, zumal sie ihm seine Lieblingshypothese, daß die Tiere eigene Elektrizität besitzen, zu bestätigen schien. Bei der Fortführung dieser Versuche brachte es der Zufall mit sich, daß er, um die Wirkung der atmosphärischen Elektrizität zu erproben, Froschpräparate, die einen Draht im Rückenmark trugen, mit den Beinen an einem eisernen Geländer aufgehängt hatte. Das Wetter war jedoch heiter und Veränderungen in der atmosphärischen Elektrizität, die die gewünschten Induktionserscheinungen hätten hervorbringen können, traten nicht ein. Müde des langen Wartens brachte Galvani den herunterhängenden Draht mit dem eisernen Geländer in Berührung, von dem Gedanken geleitet, daß dadurch die in dem Tiere von außen aufgenommene und angehäufte Elektrizität vielleicht leichter zur Entladung gebracht würde. Und in der Tat beobachtete er hier häufiger Zuckungen. Zuerst schrieb er also, wie gesagt, diese Zuckungen noch dem Einfluß der atmosphärischen Elektrizität zu, und erst spätere, im Zimmer angestellte Versuche belehrten ihn, daß sie nichts damit zu tun hatten, und daß er sie bei Innehaltung der gegebenen Bedingungen an jedem Ort und zu jeder Zeit wieder hervorrufen konnte.

Hiermit war eine Entdeckung von einer Tragweite gemacht, wie sie kaum einer zweiten zukommt. Die Zuckungen wurden

als durch Elektrizität veranlaßt angesehen, und es erhob sich nun die Frage: woher stammt bei diesem Versuch die Elektrizität? Galvani gab die Antwort dahin, daß sie aus dem Präparat stamme, das er einer geladenen Leydener Flasche verglich; Muskel und Nerv seien den beiden Belegungen gleich zu achten, der metallische Schließungsbogen diene dazu, die Entladung zu bewerkstelligen. Ähnlich wie die elektrischen Fische, nur nicht in solcher Stärke, sei jeder tierische Organismus eine Elektrizitätsquelle und man könne die Hoffnung hegen, nun bald Aufschluß über die inneren Lebensbedingungen zu erhalten.

Zunächst wurde Galvanis Ansicht von den Physikern, die diese Aufsehen erregenden Versuche natürlich vielfach wiederholten, ohne Widerspruch angenommen, und auch Volta, der schon damals sich eines besonderen Rufes erfreute, neigte ihr zu. Bald jedoch, aufmerksam gemacht durch die Beobachtung, daß die Zuckungen nur stark auftraten, wenn der metallene Schließungsbogen aus zwei verschiedenen Metallen gebildet war, dagegen schwach waren oder überhaupt ausblieben, wenn jener aus einem einzigen Metall bestand, fand er bei eingehenderen Versuchen, daß stets ein elektrischer Strom auftrat, wenn zwei Metalle und eine Flüssigkeit zu einem Stromkreise verbunden waren. Damit war die Unhaltbarkeit von Galvanis Auffassung bewiesen, und Volta schwankte nur, ob er den Sitz der Elektrizität an der Berührungsstelle der beiden Metalle oder an den Berührungsstellen der Metalle mit einer Flüssigkeit zu suchen habe: das feuchte Froschpräparat selbst sei nichts als ein empfindliches Elektroskop. Schließlich verlegte Volta den Sitz für die elektrische Erregung hauptsächlich an die Berührungsstelle der Metalle untereinander und sah die durch Berührung von Metall und Flüssigkeit hervorgebrachten Wirkungen als nebensächlich an; er schuf damit eine Anschauungsweise, die viele Jahrzehnte hindurch fast alleinherrschend war, und von der man sich erst seit kurzer Zeit frei zu machen begonnen hat.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß Volta Leiter erster und zweiter Klasse in der Folge voneinander unterschied. Zu den ersten rechnete er die Metalle, Kohle, sowie einige in der Natur vorkommende Verbindungen, zu den zweiten wässerige Flüssigkeiten aller Art. Diese Unterscheidung ist im wesentlichen bei-

behalten worden. Wir können nach unseren heute maßgebenden Anschauungen Leiter erster Klasse als solche definieren, die den elektrischen Strom ohne Bewegung ponderabler Materie leiten, während bei den Leitern zweiter Klasse die Leitung des Stromes stets durch Bewegung ponderabler Materie erfolgt. Bemerkenswert ist, daß bei den Leitern erster Klasse die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur fast stets abnimmt (ausgenommen bei Kohle), bei Leitern zweiter Klasse fast stets zunimmt. Sodann hat es sich als Tatsache gezeigt, die durch die elektromagnetische Lichttheorie auch erklärt wird, daß die metallisch leitenden Stoffe selbst in dünnen Schichten gänzlich undurchsichtig sind, während die andern das Licht stets mehr oder weniger durchlassen. Namentlich diese letztere Eigenschaft kann in manchen zweifelhaften Fällen, wie bei Oxyden, zur leichten Unterscheidung dienen.

Für die Leiter erster Klasse stellte Volta schon ziemlich früh die Spannungsreihe auf, d. h. er ordnete sie derartig, daß, wenn zwei von ihnen durch einen dazwischen befindlichen Leiter zweiter Klasse und gleichzeitig direkt miteinander verbunden werden, der entstehende elektrische Strom von dem in der Reihe höher stehenden Gliede durch die Flüssigkeit zu dem niedriger stehenden übergeht. Der Strom wird um so stärker, je weiter die einzelnen Glieder in der Tabelle auseinander stehen. Nach Aufstellung dieser Spannungsreihe machte Ritter die fundamentale Entdeckung, die übrigens, wie das häufig zu gehen pflegt, keineswegs die gebührende Aufmerksamkeit erregte, daß die Metalle in ihr so aufeinander folgten, wie sie einander aus ihren Lösungen zu fällen imstande seien. Zink, Kupfer, Silber ist die Ordnung in der Spannungsreihe, und das Zink fällt aus Kupferlösungen metallisches Kupfer, und aus Silberlösungen fällen Zink und Kupfer metallisches Silber. Damit war bereits auf den Zusammenhang zwischen galvanischen und chemischen Beziehungen hingewiesen, und es kann diese Entdeckung als der Anfang der wissenschaftlichen Elektrochemie bezeichnet werden.

Etwas später gab sodann Volta das »Spannungsgesetz«. Dieses sagt aus, daß zwischen zwei Metallen, gleichgültig ob sie sich direkt berühren oder durch eine Reihe anderer Metalle getrennt sind, stets die gleiche unveränderliche Spannung besteht. Aus diesem Gesetz geht die Unmöglichkeit hervor, einen elektrischen Strom in einem ganz aus metallischen Leitern gebildeten

Kreise zu bekommen, denn sämtliche an den Berührungsstellen der Metalle angenommenen Spannungen müssen sich in einem solchen Kreise gerade aufheben. Für die Leiter zweiter Klasse galt nach Volta das Spannungsgesetz nicht; durch eine leitende Flüssigkeit konnten zwei Metalle, nahezu ohne daß eine neue Spannung hereingebracht wurde, miteinander verbunden werden, da ja an der Berührungsstelle der Leiter erster und zweiter Art nur geringe Spannungen auftreten sollten. So sollte z. B. bei der Kreisanordnung Zink—Kupfer / \ Leitende Flüssigkeit die Elektrizität nahezu mit der zwischen Zink und Kupfer bestehenden Spannung durch den Stromkreis fließen.

So lange man in der Hauptsache auf die Reibungselektrizität angewiesen war, hatte man der Einwirkung elektrischer Vorgänge auf chemische nur nebenher seine Aufmerksamkeit geschenkt. Die Elektrizitätsmengen, über die man verfügte, waren eben zu gering, um bedeutende chemische Wirkungen hervorbringen zu können. Vereinzelte hierher gehörige Tatsachen waren jedoch seit Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt: man wußte, daß durch den elektrischen Funken aus den Metalloxyden die Metalle »revivifiziert« werden konnten, und man hatte auch bemerkt, daß Luft und andere Gase, sowie auch Wasser beim Hindurchgehen des Funkens verändert wurden. In ausgedehnterem Maßstabe wurden die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes erst studiert, nachdem Volta seine »Säule« gebaut hatte. Letztere bestand aus Zinkstücken, feuchten, womöglich mit einer Salzlösung getränkten Stücken Pappe oder dergl. und Silberstücken, die in der genannten Reihenfolge abwechselnd aufeinander gelegt wurden. Statt Zink und Silber konnten auch andere Metalle genommen werden; je nach der Wahl der Metalle änderte sich die Stärke der Säule, die im übrigen noch von der Anzahl der einzelnen Glieder, die sie zusammensetzten, abhing. Jeder, der nur irgend in der Lage dazu war, baute sich jetzt eine solche Säule, und die wissenschaftlichen Zeitschriften vom Anfang des 19. Jahrhunderts sind voll von Beschreibungen der Versuche, die mit der Säule angestellt wurden. Bemerkenswert ist, daß Volta selbst nichts von den chemischen Wirkungen seiner Säule erwähnt, trotzdem aus seinen Versuchen zu schließen ist, daß er z. B. die Zersetzung des Wassers wahrgenommen haben muß. Er wußte offenbar mit diesen Erscheinungen nichts Rechtes anzufangen.

So blieb die Entdeckung, daß die Säule das Wasser zersetzen könne, anderen vorbehalten: noch im Jahre 1800 wiesen Nicholson und Carlisle nach, daß beim Durchleiten des Stromes durch das Wasser an dem mit dem einen Ende der Säule verbundenen Draht Wasserstoff erschien, an dem anderen Sauerstoff, der den Draht, falls dieser aus unedlem Metall bestand, oxydierte. Nicht übersehen wurde, daß die Flüssigkeit an der Seite, an der der Wasserstoff sich entwickelte, alkalisch, an der anderen sauer wurde.

Sehr überraschend ist es, daß schon zu dieser Zeit (1802) eingehende Messungen über den Verlauf der elektroskopischen Spannung einer Voltaschen Säule von Ermann angestellt wurden, die bis auf den heutigen Tag grundlegend geblieben sind. Einen Teil der Ergebnisse haben wir bereits in der Einleitung kennen gelernt, eines anderen mag noch an dieser Stelle Erwähnung geschehen. Ermann schaltete in den Stromkreis ein mit Wasser gefülltes silbernes Rohr ein, an dessen Enden Glasstücke angekittet waren, durch die die Batteriepole gingen. Beim Anbringen des Elektroskopes an beliebige Stellen des silbernen Rohres zeigte dieses, wenn die Voltasche Säule geschlossen war, das Vorhandensein von Elektrizität an, und Ermann stellte den wichtigen Satz auf: »Die Wassersäule, welche sich im Gasapparate zwischen den beiden Batteriedrähten befindet, enthält während des galvanischen Prozesses wirklich Elektrizität.« Der Verlauf der elektroskopischen Spannung geschieht auch nach Einschaltung von Flüssigkeitssäulen in der Art, wie wir auf Seite 10 u. folg. gesehen haben. Nur finden an den beiden Polen, weil es sich dort um Arbeitsleistungen handelt, Potentialsprünge statt.

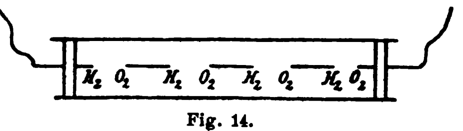


Fig. 14.

Ermann legte nun weiterhin Metalldrähte in der in der Fig. 14 angegebenen Weise zwischen die beiden Pole und beobachtete an den Enden überall Gasentwickelung und zwar derart, daß dem Wasserstoff erzeugenden Ende des einen Drahtstückes das Sauerstoff gebende des anderen gerade gegenüber stand. Die Leitung des Stromes geschieht zum Teil durch das Wasser, zum Teil durch die Metalldrähte. Auch in diesem Falle regelt sich die Verteilung der elektroskopischen Spannung des Stromkreises

wie früher. Durch passende Verbindung mit dem Erdboden kann man bewirken, daß die ganze Wassersäule sowie die in ihr befindlichen Drähte nur positive oder nur negative Elektrizität in allen ihren Teilen oder endlich der eine Teil der Säule positive der andere negative anzeigen.[1])

Große Schwierigkeiten machte dazumal den Forschern das getrennte Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff an den beiden in das Wasser gesteckten Drahtenden der Säule und die Entstehung von Alkali und Säure. Entstehen die letzteren durch die Einwirkung der Elektrizität auf das Wasser? Das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes war damals noch keineswegs allgemein anerkannt, sodaß eine solche Annahme nicht von vornherein als absurd erklärt werden konnte, sondern einer Prüfung unterworfen werden mußte. Dieser Arbeit unterzog sich Davy und wies in einer ausgezeichneten Experimentaluntersuchung nach, daß reines Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Einwirkung des elektrischen Stromes zerfällt, die Bildung von Säure und Basis den Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Weiterhin stellte er einige höchst wichtige Versuche über die Wanderung von Basis und Säure zu den beiden Polen an, für die erst in den letzten Jahren auf Grund neuer Theorien eine befriedigende Erklärung gefunden worden ist. Ich gebe diese Versuche, weil sie wissenswerte Erscheinungen betreffen, in Kürze wieder, das Verständnis für sie werden erst die nachfolgenden Kapitel gewähren können. Auch dürfte es für jeden Leser, nachdem er mit den neuen Theorien vertraut geworden ist, empfehlenswert sein, auf der neu gewonnenen Grundlage eine Erklärung für diese Versuche selbst ausfindig zu machen. Sie wird ihm nicht schwer fallen, und er wird die Fruchtbarkeit der neuen Anschauungen erkennen.

Verbinden wir zwei Platindrähte mit dem positiven bezw. mit dem negativen Pol einer Voltaschen Säule und stecken von

---

[1]) Diese zuerst von Ermann mitgeteilten Beobachtungen, daß beim Hereinbringen eines Metallstückes in eine Flüssigkeit, die vom elektrischen Strom durchsetzt wird, ein Teil des Stromes durch das Metall geht, wobei eine Wasserzersetzung an den beiden Seiten des Metallstückes auftreten muß, sind neuerdings in der Praxis verwertet worden, um Metalle unter Wasser zum Schmelzen zu bringen. Der zum größten Teil durch das Metall gehende elektrische Strom erwärmt dieses sehr stark, das Wasser wird jedoch nur mäßig warm, da sich eine Art Leidenfrostsches Phänomen einstellt; die Erwärmung des Wassers durch den Strom direkt ist gering.

den beiden freibleibenden Enden, die wir je nach ihrer Polverbindung als positives oder negatives bezeichnen wollen, das eine in ein Gefäß mit reinem Wasser, das andere in eines mit Kaliumsulfatlösung — die Gefäße seien durch einen mit Wasser gefüllten Heber miteinander verbunden —, so tritt beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes bald am positiven Pol die Säure und am negativen Pol das Alkali auf. Das gleiche tritt auch ein, wenn man drei Gefäße nimmt, in die beiden äußern, in denen die Pole stecken, Wasser, und in das mittlere Kaliumsulfatlösung tut. Es hat also den Anschein, als ob der positive Pol die Säure und der negative das Alkali anzöge und auf diese Weise eine Zersetzung des Salzes bewirkt würde. In Davy regte sich nun begreiflicherweise der Wunsch, das Fortschreiten des Alkalis und der Säure aus dem Salz bis zu den Polen zu verfolgen, und er bediente sich dazu des Lackmuspapiers. Zu seinem großen Erstaunen fand er, daß das erste Auftreten von alkalischer oder saurer Wirkung unmittelbar an den Polen geschieht, und die Wirkung sich von dort aus allmählich verbreitet. Da Alkali und Säure zu den Polen wandern können, ohne auf das Lackmuspapier zu wirken, so werden sie möglicherweise auch, sagte sich Davy, durch Stoffe hindurch können, zu denen sie große chemische Verwandtschaft haben. Und in der Tat hinderte konzentrierte Alkalilösung, die der Säure, und konzentrierte Säurelösung, die dem Alkali in den Weg gestellt war, keineswegs das Auftreten der beiden Stoffe an den Polen. In der Alkalilösung war aber etwas von der Säure, und in der Säurelösung etwas von dem Alkali des benutzten Salzes nachweisbar. Die chemische Verwandtschaft schien also doch wenigstens etwas zurückgehalten zu haben. Wurde bei Anwendung von Kaliumsulfat gesättigtes Barytwasser der Schwefelsäure entgegen gestellt, so fand Bildung von schwefelsaurem Baryum statt, und erst nach langer Zeit erschien etwas Schwefelsäure am Pol. Hier hatte die chemische Verwandtschaft die elektrische Anziehung gänzlich überwunden!

Bald darauf krönte Davy seine experimentellen Arbeiten mit der Abscheidung der Alkalimetalle aus den Ätzalkalien und legte damit den Grund zu der heute fabrikmäßig betriebenen Gewinnung von metallischem Natrium z. B. nach dem sogenannten Castnerschen Verfahren. Das Wesentliche des letzteren besteht darin, daß das geschmolzene Ätznatron nur

wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt und das an der Kathode ausgeschiedene Natrium mit Hilfe eines feinmaschigen Eisennetzes von der Anode abgehalten wird. An der Anode werden die Hydroxylgruppen in Freiheit gesetzt, die zu Sauerstoff und Wasser zusammentreten. Ersterer entweicht zum größten Teil, letzteres löst sich in der Schmelze auf und gelangt zu dem an der Kathode ausgeschiedenen Natrium, von dem gerade die Hälfte wieder unter Wasserstoffentwicklung in Ätznatron zurückverwandelt wird, sodaß die Ausbeute niemals 50% übersteigt. Ist die Temperatur zu hoch, so löst sich das metallische Natrium in der Schmelze auf und wird an der Anode wieder oxydiert; die Ausbeute wird dann schließlich Null. Durch folgende Formeln kann der normale Verlauf des Prozesses ausgedrückt werden:

$$2\,NaOH = 2\,Na + 2\,OH; \quad 2\,OH = O + H_2O;$$
$$Na + H_2O = H + NaOH.$$

In jene Zeit fiel der Beginn der Laufbahn von Berzelius. In einer der ersten Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit Hisinger unternahm, studierte er die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Lösungen verschiedener anorganischer Stoffe, und die wesentlichste Frucht war die Aufstellung einer elektrochemischen Theorie, die Jahrzehnte hindurch die gesamte Chemie beherrscht hat. Nach ihr werden die verschiedenen chemischen Atome, ähnlich wie ein Magnet, mit zwei Polen, einem elektropositiven und einem elektronegativen, versehen, wenn sie miteinander in Berührung kommen. Jedoch ist der eine Pol gewöhnlich sehr viel stärker als der andere, sodaß das Atom »unipolar«, elektropositiv oder -negativ, reagiert. Von der Größe der Ladungen hängt die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Elemente ab. Die positiv geladenen Teilchen reagieren mit den negativ geladenen, die entgegengesetzten Elektrizitäten gleichen sich zum Teil aus, und die entstandene Verbindung ist positiv oder negativ elektrisch, je nachdem von den beiden zusammengetretenen Elementen das eine einen Überschuß von positiver oder das andere einen von negativer Elektrizität besessen hatte. Während auf diese Weise die Entstehung einer Verbindung aus den Elementen erklärt wurde, wurde das Zusammentreten von zwei Verbindungen zu einer Doppelverbindung in ähnlicher Art gedeutet; die beiden entgegengesetzten Elektrizitäten, die den Verbindungen eigen waren, sollten sich auch hier wiederum zum Teil oder

auch nahezu vollständig ausgleichen. Ein Beispiel mag die Sache veranschaulichen.

Ein positiv geladenes Kaliumatom tritt mit einem negativ geladenen Sauerstoffatom zu KO zusammen (es galten damals andere Atomgewichte als heute); da aber das Kalium mehr positive Elektrizität besitzt als der Sauerstoff negative, so bleibt der Verbindung KO eine gewisse Menge positiver Elektrizität. Ein negatives Schwefelatom[1] tritt mit drei negativen Sauerstoffatomen zu der Verbindung SO_3 zusammen, die ihrerseits infolge der rückständigen negativen Elektrizitätsmenge negativ geladen ist. Weiterhin verbinden sich KO und SO_3 zu $KO\,SO_3$, das noch etwas positive Elektrizität besitzt. In analoger Weise hat man sich dann schwefelsaure Tonerde $Al_2O_3(SO_3)_3$ entstanden zu denken, nur mit dem Unterschied, daß diese in geringem Maße negativ elektrisch ist. Die Bildung des Doppelsalzes $KO\,SO_3 + Al_2O_3(SO_3)_3$ erklärt sich nun ohne weiteres durch die Vereinigung der beiden verschieden elektrischen Komponenten, des schwefelsauren Kalis und der schwefelsauren Tonerde.

Durch vorstehende Anschauung wurden also die chemischen Vorgänge mit den elektrischen eng verknüpft, und es wurde der Dualismus in die anorganische und damit allgemein in die Chemie eingeführt, denn damals kannte man ja fast nur anorganische Chemie. Jede Verbindung dachte man sich aus zwei Teilen zusammengesetzt, die dann ihrerseits wiederum aus anderen zwei Teilen entstanden sein konnten. Wenn auch viele Willkürlichkeiten der Theorie zu Liebe mit in den Kauf genommen werden mußten, in systematischer Hinsicht leistete sie doch der nächsten Zeit treffliche Dienste.

Die nun folgenden Jahrzehnte haben auf elektrochemischem Gebiete keine wesentlichen Fortschritte aufzuweisen. Diese Versäumnis wurde aber Mitte der dreißiger Jahre durch die glänzenden Entdeckungen Faradays wieder wett gemacht.

Nachdem Faraday sich davon überzeugt hatte, daß es nur eine Art positiver und negativer Elektrizität gäbe, die ganz unabhängig davon, ob sie z. B. ihren Ursprung der Reibung oder

[1]) Daß auch diese zwei negativen Stoffe heftig aufeinander reagieren können, erklärt Berzelius damit, daß der Schwefel neben seiner überwiegenden negativen Ladung eine verhältnismäßig große positive besitzt, die ziemlich viel von der negativen des Sauerstoffes zu neutralisieren vermag.

der Voltaschen Säule verdankt, stets die gleichen Wirkungen auszuüben imstande ist, suchte er nach einer Beziehung zwischen der durch einen Stromkreis gegangenen Elektrizitätsmenge und der durch sie veranlaßten chemischen und magnetischen Wirkung. Es ergab sich, daß die drei Größen einander proportional waren.

Ein zweites Gesetz fand er, indem er die durch gleiche Elektrizitätsmengen zersetzten Stoffmengen miteinander verglich. Es geschieht dies am einfachsten dadurch, daß man die zu untersuchenden Elektrolyte in einem und demselben Stromkreis hintereinander schaltet. Das Ergebnis war, daß, unabhängig von der Konzentration der Lösungen, ihrer Temperatur, der Größe der Elektroden und von sonstigen Umständen, die gleichzeitig an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffmengen im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalentgewichte zueinander stehen. Schalten wir etwa bei Anwendung von Platinpolen eine Säurelösung, eine Quecksilberoxydul- und eine Quecksilberoxydlösung in denselben Stromkreis und messen die ausgeschiedenen Wasserstoff- und Quecksilbermengen, so finden wir, daß auf 1 *g* Wasserstoff in der ersten Lösung 200 *g* Quecksilber in der zweiten und 100 *g* Quecksilber in der dritten Lösung kommen, die ausgeschiedenen Quecksilbermengen verhalten sich wie 2 : 1, entsprechend der verschiedenen Wertigkeit. Diese Tatsache ist auch für die Technik von Wichtigkeit. Aus einer Lösung von Kupferchlorid z. B. erhält man mit derselben Strommenge nur halb so viel Kupfer als aus einer Lösung von Kupferchlorür (in Chlornatriumlösung). Wenn nicht andere Umstände hinderlich sind, wird man zur elektrolytischen Kupfergewinnung letztere Lösung der ersteren vorziehen.

Das Faradaysche Gesetz hat sich in der Folge, sowohl was Proportionalität zwischen hindurchgegangener Elektrizitätsmenge und zersetzter Stoffmenge als auch was die chemische Äquivalenz der ausgeschiedenen Stoffmengen untereinander anbelangt, als streng erwiesen. Es liegt zur Zeit kein Grund vor, seine Gültigkeit in irgend einem Fall zu bezweifeln. Um gerade genau ein Grammäquivalent irgend einer leitenden Verbindung zu zersetzen, müssen nach den neuesten Messungen[1]) 96 580 Coulomb den Stromkreis passieren; diese Anzahl Coulomb stellt

[1]) Richards und Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 302. 1902.

demnach die elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge dar, die wir fortan mit *F* bezeichnen werden. So werden von einer Silbernitratlösung durch die Elektrizitätsmenge *F* 169,97 *g* Silbernitrat zerlegt. Die ausgeschiedene Silbermenge beträgt 107,93 *g*. Durch 1 Coulomb oder 1 Ampère in der Sekunde wird $\frac{107,93}{96\,580} = 0,0011175\ g$ Silber ausgeschieden.[1]) Wir sehen hieraus, daß sich mit geringen Massen große Elektrizitätsmengen bewegen, und es ist interessant, daran zu erinnern, daß mit derselben Elektrizitätsmenge von 100 Coulomb, die nur 0,111 *gr* Silber oder wenig mehr als 1 *mgr* Wasserstoff ausscheidet, ein Luftkondensator von einer Ausdehnung, die nach Quadratkilometern zu bemessen ist, bis zur Schlagweite geladen werden kann.

Als Faraday sein Gesetz veröffentlichte, erfuhr er bald starken Widerspruch. Die damaligen Anschauungen über die elektrischen Grundbegriffe waren noch wenig geklärt, auch Faraday selbst war noch nicht zu völliger Klarheit durchgedrungen, und man verwechselte Elektrizitätsmenge mit elektrischer Energie. Das Faradaysche Gesetz sagt in der Tat nur etwas über die Elektrizitätsmenge aus. Es sagt aus, daß, wenn gleiche Elektrizitätsmengen durch den Stromkreis gegangen sind, chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Stoffe ausgeschieden sind, es sagt aber nichts über die zur Ausscheidung notwendige elektrische Energie aus. Man faßte damals, und speziell Berzelius gab seiner Meinung dahin Ausdruck, das Gesetz so auf, als ob nach ihm zur Zersetzung chemisch äquivalenter Mengen der verschiedensten Stoffe der gleiche Energieaufwand gefordert würde. Und diese Auffassung ließ anfangs das Gesetz als etwas Unmögliches erscheinen, da der Zusammenhalt der durch den elektrischen Strom getrennten Teilchen in den verschiedensten Verbindungen nicht gleich sein konnte.

Faraday haben wir auch die elektrochemische Nomenklatur zu verdanken. Nach den theoretischen Anschauungen, die man sich auf Grund der gemachten Beobachtungen gebildet hatte, und die wir bald besprechen wollen, nahm man beim Durchgang des elektrischen Stromes durch eine leitende Flüssigkeit eine Bewegung der ponderablen Materie an. Diese sich bewegenden

---

[1]) Die Tabelle am Schlusse des Buches enthält die Zahlen für viele andere Metalle u. s. w.

ponderablen Teilchen nannte Faraday Ionen, die in der Richtung der positiven Elektrizität wandernden die Kationen, die anderen die Anionen. Die Stoffe, welche den Strom in dieser Weise leiten, also die Leiter zweiter Art, nannte Faraday Elektrolyte, den Vorgang selbst Elektrolyse. Die Berührungsstellen zwischen den Leitern erster und zweiter Klasse hieß er die Elektroden; der Ort, zu dem die Kationen wandern, bekam den Namen Kathode, der, zu dem die Anionen gehen, den Namen Anode. Wir werden uns dieser Bezeichnungsweise in Zukunft bedienen.

Ansichten über den Vorgang bei der Elektrolyse. Schon die ersten Männer, die eine Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom wahrnahmen, suchten, wie angedeutet, nach einer Erklärung für das gleichzeitige Erscheinen des Wasserstoffes und Sauerstoffes an den beiden Elektroden. Die erste zusammenfassende Theorie wurde von Grotthus gegeben (1805). Nach ihr wird bei Vorhandensein eines elektrischen Stromes die eine Elektrode negativ, die andere positiv geladen, und unter seinem Einfluß wird die Wassermolekel (nach der alten Formel OH) »polar«, d. h. das Wasserstoffatom wird positiv, das Sauer-

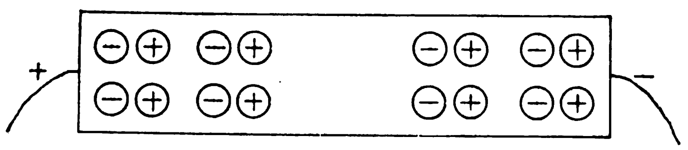


Fig. 15.

stoffatom negativ elektrisch. Die Elektroden üben nun auf die Wasserstoff- und Sauerstoffteilchen eine Anziehung bezw. Abstoßung aus, und die zwischen ihnen befindlichen Wassermolekeln ordnen sich alle in der Weise an, daß die Wasserstoffseite der negativen, die Sauerstoffseite der positiven Elektrode zugekehrt wird (Fig. 15). Ist die elektromotorische Kraft und damit die Ladung der beiden Elektroden stark genug, so werden aus den beiden äußersten Wassermolekeln das Sauerstoff- bezw. Wasserstoffatom gleichzeitig in Freiheit gesetzt, sie gleichen ihre elektrische Ladung mit der entgegengesetzten der Elektrode aus und gehen als elektrisch neutrales Wasserstoff- und Sauerstoffgas fort. Das zurückbleibende Wasserstoff- bezw. Sauerstoffteilchen der beiden äußersten Molekeln verbindet sich sofort mit

dem Sauerstoff- bezw. Wasserstoffteilchen der nächstliegenden Wassermolekel, die zersetzt wird, und solche abwechselnde Verbindung und Zersetzung pflanzt sich durch die ganze Reihe der Wassermolekeln fort. Die neu gebildeten Molekeln erfahren alle eine Drehung, sodaß wiederum entgegengesetzt geladene Elektrode und Teilchen einander gegenüberstehen, und nun geht der Vorgang in der geschilderten Weise weiter.

Mit dieser Erklärung gab sich die wissenschaftliche Welt mehrere Jahrzehnte hindurch zufrieden. Eine andere Frage, mit der man sich bald eingehend beschäftigte, war: Was bewirkt in einer Lösung die Leitung, das Wasser oder der zugesetzte Stoff? Die Meinungen waren geteilt; gewöhnlich sprach man von »Wasser, das durch Zusatz z. B. von Schwefelsäure besser leitend gemacht worden sei«, ohne jedoch hiermit eine besondere Vorstellung zu verbinden; es war dies nur der Ausdruck der experimentellen Beobachtung. Auch über die Frage, welche Bestandteile des gelösten Stoffes als positive oder negative Ionen zu bezeichnen seien, entspann sich bald ein Streit. Berzelius hatte die zuerst nicht bezweifelte Ansicht aufgestellt, daß z. B. im schwefelsauren Natrium, $NaO \cdot SO_3$, NaO das positive und SO_3 das negative Ion wären, die zu den Elektroden geführt würden und dort unter Hinzunahme von Wasser Alkali und Säure bildeten. Später wurden Stimmen laut, die Na als positives und SO_4 als negatives Ion bezeichneten.

Beide Fragen wurden durch einen Versuch Daniells erledigt, der, allerdings nur im Sinne der damaligen Anschauungen, als entscheidend bezeichnet werden muß. Er elektrolysierte schwefelsaures Natrium, schaltete gleichzeitig verdünnte Schwefelsäure in den Stromkreis und fand, daß die aus beiden Elektrolyten ausgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff einander äquivalent waren. Ferner fand er, daß die an den Elektroden entstandenen Mengen Basis und Säure obigen Gasmengen äquivalent waren. Dadurch war die Auffassung von Berzelius als unrichtig dargetan. Nach ihr hätte, gemäß dem obigen Befunde, bei der Elektrolyse das Salz in Basis und Säure und gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden, also eine doppelte elektrolytische Aktion stattfinden müssen, was dem Faradayschen Gesetz widerspricht. Im Einklang mit dem Gesetz gab Daniell die Erklärung, daß Na als positives Ion, SO_4 als negatives Ion

anzunehmen sind, sie verlieren an den Elektroden angelangt die Elektrizität und wirken nun unter Wasserstoff- bezw. Sauerstoffentwickelung auf das Wasser ein und bilden Alkali bezw. Säure. Die gebildeten Mengen Alkali und Säure müssen dann mit den Gasmengen äquivalent und letztere gleich den aus der verdünnten Schwefelsäure ausgeschiedenen sein. Nur das Salz konnte die Leitung vermitteln, der ausgeschiedene Wasserstoff und Sauerstoff durfte nur sekundär sein, denn würde sich auch das Wasser bis zu einem gewissen Grade an der Leitung beteiligen, so konnten die ausgeschiedenen Gasmengen den entstandenen Basis- und Säuremengen nicht äquivalent sein; letztere hätten kleiner sein müssen.

Spätere Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch bestätigten die Auffassung Daniells. Darnach werden als positive Ionen die Metalle und die ihnen ähnlichen Radikale: $H^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $NH_3(CH_3)^{\cdot}$ u. s. w., als negative die übrigbleibenden Reste der leitenden Verbindungen bezeichnet: OH', NO_3', Cl', Br', J', $Fe(Cy)_6'''$, $Fe(Cy)_6''''$ u. s. w.[1] Wie wir sehen, stellen sich den verschiedenwertigen Ionen eines und desselben Metalles auch isomere verschiedenwertige negative Ionen zur Seite; das dreiwertige Ion $Fe(Cy)_6'''$, gehört dem Ferricyankalium, das vierwertige $Fe(Cy)_6''''$ dem Ferrocyankalium an. Die Leitung geschieht durch die gelösten Stoffe und nicht durch das Wasser.

Allmählich fing man infolge der weiteren Fortschritte die Mangelhaftigkeit der Grotthusschen Theorie zu erkennen an. Nach ihr durfte eine Zersetzung der Molekeln und damit eine Leitung erst von einer bestimmten elektromotorischen Kraft der wirksamen Elektrizitätsquelle an eintreten, statt dessen fand man aber, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen, nämlich bei Vermeidung der Polarisation, wie sie z. B. bei der Anordnung Silber—Silbernitratlösung—Silber vorliegt, bereits bei Strömen mit minimaler elektromotorischer Kraft Leitung vorhanden war, mit anderen Worten, daß das Ohmsche Gesetz für das reine Phänomen der elektrolytischen Leitung schon von der geringsten Potentialdifferenz an gültig war. Damit die Unverträglichkeit der Grotthusschen Theorie mit diesem experimentellen Befund scharf hervortritt, sei nachstehende Erläuterung gegeben.

---

[1]) Der Punkt rechts oben bedeutet nach dem Vorgange von Ostwald positive Ladung, der Strich negative Ladung.

Denken wir uns eine Anzahl von Punkten in horizontaler Reihe und an jedem eine Kugel, die dort mit einer bestimmten Kraft x festgehalten wird, so werden wir eine Fortbewegung dieser Kugeln derart, daß jede hintere Kugel den soeben verlassenen Standort der vorderen Kugel einnimmt, nur bewirken können, wenn in horizontaler Richtung eine Kraft auf diese Kugeln wirkt, die mindestens genügt, um die Kraft x zu überwinden; erst dann können wir, wenn wir für dauernde Erneuerung der Kugeln sorgen, einen dauernden »Strom« erhalten. Die Analogie mit der Grotthusschen Theorie ist wohl in die Augen springend.

Clausius war der erste, der auf diesen Widerspruch mit der Erfahrung hinwies. Er erklärte (auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials) »jede Annahme, welche darauf hinauskommt, daß der natürliche Zustand einer elektrolytischen Flüssigkeit ein Gleichgewichtszustand ist, in welchem jedes positive Teilmolekül mit einem negativen fest verbunden ist, und daß ferner, um die Flüssigkeit aus diesem Gleichgewichtszustande in einen anderen überzuführen, welcher dem vorigen im wesentlichen gleicht und sich nur dadurch von ihm unterscheidet, daß eine Anzahl positiver Teilmoleküle mit anderen negativen als vorher verbunden ist, auf diejenigen Moleküle, welche diese Veränderungen erleiden sollen, eine Kraft von bestimmter Stärke wirken muß, jede solche Annahme steht im Widerspruche mit dem Ohmschen Gesetze«.

Die strenge Konsequenz aus dem eben Angeführten wäre die Annahme gewesen, daß die einzelnen Ionen frei beweglich und unverbunden nebeneinander in der Flüssigkeit vorhanden seien. Die damaligen chemischen Anschauungen hinderten Clausius diese Annahme zu machen, und er wählte einen Mittelweg. Er stellte sich vor, daß positive und negative Teilchen in einer Molekel nicht fest miteinander verbunden seien, sondern sich beide im Schwingungszustande befänden. Es käme nun häufig vor, daß die Schwingungen so lebhaft würden, daß etwa das positive Teilchen zu dem negativen der Nachbarmolekel in eine begünstigtere Lage käme, es würden dann diese beiden zusammen weiter schwingen und die nun frei gewordenen Teilchen würden wieder bald zu anderen entgegengesetzt geladenen Teilchen in eine begünstigte Lage kommen u. s. w., sodaß auf diese Weise dauernd ein Austausch zwischen den positiven und negativen

Teilchen der verschiedenen Molekeln stattfände. Wenn nun in einer Flüssigkeit eine elektrische Kraft wirkte, so würde der Austausch und das Hin- und Herschwingen der einzelnen geladenen Teilchen nicht mehr regellos wie bisher vor sich gehen, sondern solche Zerlegungen, bei denen die Teilmolekeln in ihren Bewegungen zugleich der Richtung der elektrischen Kraft folgen könnten, würden erleichtert werden und daher häufiger stattfinden. Betrachtete man einen Querschnitt senkrecht zur Wirkung der Kraft, so würden offenbar nun mehr positive Teilmolekeln in positiver als in negativer und mehr negative in negativer als in positiver Richtung hindurchgehen. Da nun für jede Art von Teilmolekeln zwei in entgegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge einander aufheben, so könnte man sagen, es bewegte sich eine gewisse Anzahl positiver Teilchen in der positiven und eine gewisse Anzahl negativer Teilchen in der negativen Richtung, und diese entgegengesetzte Bewegung der beiden elektrisch geladenen Teilchen bildete den galvanischen Strom in der Flüssigkeit. — Wie wir sehen, bewirkt also nach der Anschauung von Clausius im Gegensatz zu der von Grotthus der Strom keine Zersetzung der Molekeln, sondern nur eine Regelung und Beschleunigung der Bewegung der geladenen Teilchen nach den entgegengesetzt geladenen Elektroden hin.

Diese Theorie wurde allgemein angenommen und bis vor kurzem beibehalten. Etwa zur gleichen Zeit begannen die Arbeiten Hittorfs über die Wanderung der Ionen und etwas später die von Kohlrausch über die Leitfähigkeit. Hierdurch wurden unsere Kenntnisse über die elektrolytischen Vorgänge sehr bereichert, und auf den neuen Errungenschaften fußend ersetzte dann 1887 Arrhenius die Clausius'sche Theorie durch die Theorie der freien Ionen.

Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie I. Damals als Volta die Berührungsstelle der Metalle als Ort für die Entstehung der elektrischen Energie bezeichnete (siehe S. 30), war das Gesetz von der Erhaltung der Energie noch nicht aufgestellt, und er war sich dessen nicht bewußt, daß die Energie des elektrischen Stromes nur auf Kosten einer anderen Art Energie entstehen kann. Er hielt ein Perpetuum mobile für möglich und meinte, daß es vielleicht gelingen könnte, eine Anordnung herzustellen, die es ermöglichte, ohne

Abnutzung und Bedienung unendliche Mengen elektrischer Energie zu liefern. Nachdem aber in der Mitte dieses Jahrhunderts die Auffindung des Gesetzes geglückt war, mußte die Anschauungsweise Voltas eine Änderung erfahren. Die chemischen Reaktionen, die sich zwischen Metall und Flüssigkeit abspielen und die früher als nebensächliche Erscheinung des elektrischen Stromes aufgefaßt waren, wurden nun als die Ursache für die Erzeugung des Stromes hingestellt; sie liefern die nötige Energie. Merkwürdig aber war es, daß man den Sitz der elektromotorischen Kraft an der Berührungsstelle der beiden Metalle ließ. Es ist doch offenbar nicht angemessen, ohne zwingenden Grund die Ursache für die Entstehung des elektrischen Stromes in den an den Elektroden sich abspielenden Vorgängen zu sehen, den Sitz der elektromotorischen Kraft jedoch an eine andere Stelle zu legen; ebenso gut könnten wir annehmen, daß, wenn an einer Stelle eines Kreises Wärme entwickelt wird, die dieser Wärmeentwickelung entsprechende Temperatursteigerung an einer anderen Stelle eintritt.

Die Annahme, daß der Ort, an dem die elektrische Energie erzeugt wird, auch den Sitz für den Potentialsprung bildet, ist die einfachste und demnach, so lange sie sich nicht als unhaltbar erwiesen hat, allein berechtigt. Tatsächlich können wir mit ihr die Verhältnisse einwurfsfrei darstellen, und wir lassen heutzutage die elektromotorische Kraft von Elementen sich in der Hauptsache aus den beiden Potentialsprüngen zusammensetzen, die an der Berührungsstelle der beiden Elektroden mit der Flüssigkeit stattfinden.

Die Ursache für die Entstehung der elektrischen Energie hatte man, wie gesagt, in den im Element sich abspielenden Vorgängen erkannt, es blieb aber, nach Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, die Frage zu lösen: Geht die chemische Energie dieser Vorgänge, gemessen durch die Wärmetönung, vollkommen in elektrische über? Das Daniell-Element besteht aus Zink — Zinksulfat — Kupfersulfat — Kupfer, und bei seiner Betätigung geht Zink in Lösung, und Kupfer wird ausgeschieden. Die diesem Vorgang entsprechende Wärmetönung ist aus thermochemischen Messungen bekannt, sie beträgt für ein Grammäquivalent der beiden Stoffe 25050 cal:

$$Cu\,SO_4\,aq + Zn = Zn\,SO_4\,aq + Cu + 2 \cdot 25050 \text{ cal.}$$

Liefert derselbe Vorgang nur elektrische Energie, so muß

eine den 25050 cal entsprechende Menge letzterer entstehen. Wir können die tatsächlich vom Element entwickelte leicht berechnen. Nachdem ein Grammäquivalent Kupfer ausgeschieden worden, ist die Elektrizitätsmenge F durch den Stromkreis geflossen. Diese Elektrizitätsmenge gerät ja stets in Bewegung, sowie ein Grammäquivalent irgend eines Stoffes sich aufgelöst oder ausgeschieden hat. Die elektromotorische Kraft π des Elementes in Volt können wir messen. Es ist nun 1 Volt × Coulomb = 0,2394 cal. Wir haben also, um die mit Hilfe der elektrischen Einheit Volt × Coulomb gemessene Energiemenge in Kalorien auszudrücken, die erhaltene Maßzahl mit 0,2394 zu multiplizieren. Für unser Element ist demnach die gelieferte elektrische Energie

$$0{,}2394 \cdot F \cdot \pi \cdot \text{cal};$$

die chemische Energie ausgedrückt durch die Wärmetönung war 25050 cal. Für die Gleichheit beider würde folgen

$$0{,}2394 \cdot F \cdot \pi = 25050$$

und

$$\pi = \frac{25050}{23121} = 1{,}083 \text{ Volt.}$$

Experimentell war nahezu derselbe Wert gefunden worden, nnd so wurde geschlossen, daß die chemische Energie sich ganz in elektrische umsetzte. Spätere Untersuchungen an anderen Elementen gaben jedoch weniger befriedigende Resultate. Gelöst wurde die Frage dann erst vor etwa 25 Jahren durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von W. Gibbs, F. Braun, H. v. Helmholtz; sie zeigten, daß im allgemeinen Verschiedenheit zwischen chemischer und elektrischer Energie vorhanden ist, d. h. daß gleichzeitig Wärme entsteht oder verbraucht wird.

III.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius.

Einen ungeahnten Aufschwung nahm die elektrochemische Forschung durch die im Jahre 1887 von Arrhenius aufgestellte Theorie.[1]) Bekannte Tatsachen, die bisher scheinbar nichts miteinander zu tun hatten, wurden durch sie verknüpft, und für neue Entdeckungen erwies sie sich als ein unschätzbares Hilfsmittel. Die heutige wissenschaftliche Elektrochemie ruht auf dieser Theorie als Grundlage. Wir wollen nun die Geschichte ihrer Entstehung durchgehen und dann den jetzigen Stand der Elektrochemie, wie er im Lichte der neuen Anschauungen erscheint, kennen lernen.

Im Jahre 1887 erschien im ersten Bande der neugegründeten Zeitschrift für physikalische Chemie eine Abhandlung von J. H. van't Hoff, betitelt »die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen«, worin sowohl theoretisch wie experimentell bewiesen wurde, daß die Gasgesetze von Boyle und Gay-Lussac auf verdünnte Lösungen angewandt, ihre Gültigkeit behalten. Ferner wurde folgende außerordentlich bedeutungsvolle Verallgemeinerung des Avogadroschen Satzes ausgesprochen: »Bei gleichem osmotischen Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumen der verschiedensten Lösungen gleiche Molekülzahl und zwar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und Temperatur im selben Volum eines Gases enthalten ist.«

Über das, was wir unter osmotischem Druck zu verstehen haben, können wir uns durch folgenden Versuch Klarheit verschaffen. Wir nehmen ein mit Wasser gefülltes Gefäß und stellen ein oben offenes, unten mit einer sogenannten halbdurchlässigen Membran verschlossenes Rohr hinein, in das wir ein bestimmtes Volum z. B. Zuckerlösung derart gebracht haben,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1. 631. 1887.

daß das Niveau in beiden Gefäßen gleich ist. Die halbdurchlässige Membran erhält man, indem man in das mit Pergamentpapier oder einem Tonplättchen unten geschlossene Glasrohr z. B. etwas Kupfersulfatlösung gibt und es in eine Ferrocyankaliumlösung taucht; die beiden Flüssigkeiten füllen dann mit dem bei ihrer Berührung entstehenden Niederschlag von Ferrocyankupfer die Poren des Zwischenkörpers aus und erzeugen auf diese Weise die gesuchte Membran, die nach Abspülen und Auswaschen zu beliebiger Verwendung bereit ist.

Eine solche halbdurchlässige Membran gewährt, wie schon das Beiwort andeutet, dem Lösungsmittel, also hier dem Wasser, freien Durchtritt, nicht aber dem gelösten Stoff, dem Zucker. Wir beobachten nun, daß die Flüssigkeitssäule im Rohr zu steigen beginnt, indem Wasser aus dem Gefäß durch die Membran hereintritt. Wollen wir dies Steigen verhindern, so müssen wir auf die Oberfläche der Säule einen Druck ausüben. Dieser Druck, der die Säule in ihrer ursprünglichen Lage hält, zeigt uns den osmotischen Druck an, und er spielt für die gelösten Stoffe die gleiche Rolle wie der Gasdruck. Das Verhalten der Gase wird durch die Zustandsgleichung $pv = RT$ geregelt, die den Gesamtausdruck für den Avogadroschen Satz, das Boylesche und Gay-Lussacsche Gesetz darstellt. v bezeichne das Volum in *ccm*, das ein Grammol des Gases unter dem Druck p in g (pro *qcm* der Oberfläche) einnimmt, T die absolute Temperatur und R eine Konstante. Der Ausdruck $\frac{pv}{T}$ hat für alle (idealen) Gase unabhängig von ihrer Verdünnung und ihrer Natur denselben konstanten Wert, den man mit R bezeichnet; es ist dieser Ausdruck ein rein experimentelles Ergebnis, zu dem man allerdings auf Umwegen gelangt ist. Stets, wenn man das Molekularvolum eines beliebigen Gases mit dem zugehörigen Druck multipliziert und durch die jeweilige absolute Temperatur dividiert, erhält man R; R hat in den obengenannten Einheiten den Wert 84800.

Diese Zustandsgleichung gilt auch für die gelösten Stoffe. Für eine 1%ige Zuckerlösung fand Pfeffer bei 6,8° den osmotischen Druck von 50,5 *cm* Quecksilber, $P = 50{,}5 \cdot 13{,}59\ g$. Auf 100 *ccm* der Lösung kam (sehr nahe) 1 g Zucker, folglich waren 342 (= Mol.-Gew. des Zuckers) g in 34 200 *ccm* enthalten, und

34200 stellt demnach V, das Molekularvolum vor. T war gleich 279,8. Somit ist für die Zuckerlösung

$$\frac{PV}{T} = \frac{50{,}5 \cdot 13{,}59 \cdot 34200}{279{,}8} = 83900 \text{ (rund)},$$

also innerhalb der Versuchsfehler gleich der für die Gase gültigen Konstanten R. Es beweist dies, daß der osmotische Druck der Zuckerlösung den gleichen Wert hat wie der Druck, den der Zucker ausüben würde, wenn er in demselben Volum und unter sonst gleichen Bedingungen als Gas vorhanden wäre.

Nachdem wir die Erscheinung des osmotischen Druckes und die Gesetze, denen er unterworfen ist, kennen gelernt haben, ist es eigentlich überflüssig, sich besondere Vorstellungen über das Zustandekommen dieses Druckes zu machen. Da wir jedoch späterhin viel mit dem osmotischen Druck zu tun haben werden und vielen derartige neue Begriffe erst so zu sagen handlich werden, wenn sie in Analogie mit ihnen vertrauten Erscheinungen gebracht sind, so wollen wir uns folgende hypothetische Anschauung von seinem Entstehen machen.

Geben wir eine Zuckerlösung in ein unten fest geschlossenes Rohr, so nehmen wir von dem osmotischen Druck nichts wahr. An der Oberfläche des Wassers herrscht nämlich ein nach innen gerichteter Druck, der sogenannte Binnendruck, in der Stärke von über 1000 Atmosphären[1]; in der 1%igen Zuckerlösung wirkt diesem nach innen gerichteten Druck nur ein einen Bruchteil einer Atmosphäre betragender Druck nach außen entgegen; letzterer rührt eben von dem Zucker her, der sich in dem Wasservolum wie ein Gas in einem abgeschlossenen Raum verhält. Selbst bei den konzentriertesten Lösungen bleibt der vom gelösten Stoff auf die Oberfläche der Lösung ausgeübte Druck weit hinter dem Binnendruck zurück, sodaß stets ein nach innen gerichteter Druck von vielen hundert Atmosphären vorhanden ist. Aus diesem Grunde kann natürlich auch kein die Lösung enthaltendes Gefäß durch den osmotischen Druck zerschmettert werden, da außer dem Gewicht der Flüssigkeit nichts auf die Gefäßwandungen drückt.

Wir können jedoch den osmotischen Druck sofort zur Erscheinung bringen, sobald wir uns einer halbdurchlässigen Mem-

[1]) Experimentelle Tatsachen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, führen zur Annahme dieses Druckes. Ostwald, Allgem. Chem., II. Aufl., Band 1, 538.

bran bedienen. Schließen wir die Röhre unten durch letztere und stellen sie in reines Wasser, so wird Wasser in die Zuckerlösung eintreten. Denn in der Lösung ist an allen Stellen, wo eine Oberflächenschicht vorhanden ist, der Binnendruck des Wassers A und der entgegengesetzte nach außen gerichtete Druck des gelösten Zuckers b wirksam, im reinen Wasser nur der Druck A. Auf die halbdurchlässige Membran drückt von seiten der Lösung allein der Druck b, weil es, da sie für Wasser durchlässig ist, hier keine Oberfläche und demgemäß auch keinen Binnendruck gibt. Die Lösung hat also gegenüber dem reinen Wasser das Bestreben sich auszudehnen und kann es in diesem Fall auch tun, da durch die Membran Wasser nachtreten kann. Wir sehen also hier die Notwendigkeit der halbdurchlässigen Membran für das wahrnehmbare Erscheinen des osmotischen Druckes, und man definiert auch den osmotischen Druck als den auf diese Membran ausgeübten. Die Erscheinung, daß das Wasser in dem Rohre steigt, wird vielleicht noch verständlicher, wenn man an die Wirkung der Luftpumpe erinnert. Bringen wir in das mit der Membran versehene Rohr auch reines Wasser, so können wir doch die Flüssigkeitssäule zum Steigen bringen, wenn wir den auf ihr lastenden Atmosphärendruck vermindern. Hierbei vermindern wir den auf die Oberfläche von außen nach innen gerichteten Druck, durch Auflösen von Zucker erzeugen wir einen auf die Oberfläche von innen nach außen gerichteten; ob das eine oder das andere geschieht: die Wirkung muß offenbar dieselbe sein und ist es auch tatsächlich.[1])

Auf diese weitgehende Analogie zwischen verdünnten Lösungen und Gasen hatte van't Hoff damals hingewiesen. Er konnte ferner aus den Gesetzen für den osmotischen Druck analoge Gesetze für scheinbar hiermit nicht zusammenhängende Tatsachen herleiten, nämlich für den Einfluß gelöster Stoffe auf den Dampfdruck und den Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Diese Gesetze waren bereits empirisch hauptsächlich von Raoult gefunden und dahin ausgesprochen worden, daß die Dampfdrucks- und Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels durch einen gelösten Körper proportional der Konzentration und bei äquimolekularen Lösungen, d. h. solchen, die auf gleiche

---

[1]) Betreffs genauer Definition des osmotischen Druckes: Planck, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 584. 1903.

Mengen des Lösungsmittels von den verschiedenen Stoffen Mengen enthalten, welche im Verhältnis der Molekulargewichte stehen, gleich sind. Hiermit war die Gelegenheit geboten, einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis der Beschaffenheit der Materie zu machen und namentlich auch die Frage nach der Molekulargröße, die bisher nur an flüchtigen Verbindungen gelöst werden konnte, in bequemer Weise für alle löslichen Verbindungen zu beantworten.

Eine große Schwierigkeit machte sich jedoch geltend und ließ auf die sonst so lichtvolle Theorie der Lösungen einen häßlichen Schatten fallen. Fast alle in Wasser gelösten Säuren, Basen und Salze zeigten übereinstimmend nach den osmotischen Druck-, sowie nach den Dampfdruck- und Gefrierpunktsbestimmungen Molekulargewichte, die bedeutend kleiner waren, als sich nach den Dampfdichtebestimmungen und dem chemischen Verhalten der Körper erwarten ließ, oder, mit anderen Worten, ergaben bei Annahme der »normalen« Molekulargewichte zu hohe osmotische Drucke und Gefrierpunktserniedrigungen.

In einer ähnlichen Lage hatte sich vor nicht allzu langer Zeit die Molekulartheorie gegenüber den anomalen Dampfdichten befunden. Nur zögernd hatte man sich damals zur Annahme einer Dissoziation entschlossen, einer Anschauungsweise, die heutzutage wohl niemandem mehr unberechtigt dünkt. Gewiß lag nun der Gedanke nahe, eine solche Dissoziation auch in Lösungen anzunehmen, und der Physiker Planck[1]) zog auch frischweg, durch thermodynamische Erwägungen geleitet, den Schluß, daß dies so sei; aber Zustimmung von seiten der Chemiker fand er nicht. Und in der Tat, der Gedanke schien absurd, daß Stoffe, wie Chlorkalium, die man durch die kräftigsten Verwandtschaften zusammengehalten glaubte, in Chlor und metallisches Kalium gespalten sein sollten, in metallisches Kalium, das unter Feuererscheinung auf das Wasser einwirkt. Auch mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie schien die Annahme einer Dissoziation in Widerspruch: Elemente, die unter bedeutender Wärmeentwickelung zusammengetreten waren, trennten sich nun sozusagen von selbst wieder.

Ehe man sich zu einer so weitgehenden Umgestaltung seiner Ansichten über die Konstitution dieser wichtigen Körperklassen entschloß, mußten diese Widersprüche gehoben und ein reich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 577, 1887.

haltiges beweiskräftiges Material zusammengetragen werden. Dies verdanken wir Arrhenius.

Schon in einer älteren Arbeit über die Leitfähigkeit der Elektrolyte hatte Arrhenius zwei Arten von Molekeln unterschieden und angenommen, daß nur die eine Art, die aktiven Molekeln, sich an der Leitung beteilige, die andere »inaktiv« sei. Er hob hervor, daß wahrscheinlich in äußerster Verdünnung alle inaktiven Molekeln eines Körpers in aktive verwandelt werden. Unter Aktivitätskoeffizient verstand er das Verhältnis zwischen der Anzahl der aktiven und der Summe der aktiven und inaktiven Molekeln; bei unendlicher Verdünnung sollte also der Aktivitätskoëffizient gleich eins werden. Für geringere Verdünnung war er geringer und wurde dem Verhältnis zwischen der jeweiligen »äquivalenten« Leitfähigkeit — wir werden bald sehen, was darunter zu verstehen ist — und dem oberen Grenzwert, d. h. dem äquivalenten Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, gleich gesetzt. Aber es blieb unentschieden, wie sich die aktiven von den inaktiven Molekeln unterscheiden sollten. Erst nach Erscheinen der oben erwähnten Arbeit van't Hoffs konnte Arrhenius hierfür in der Abhandlung »Über die Dissoziation der im Wasser gelösten Stoffe« (l. c.) durch Vergleich des Verhaltens der Elektrolyte in Bezug auf ihre Gefrierpunktserniedrigung und ihr Leitvermögen für den galvanischen Strom eine überraschende und überzeugende Auskunft in der Hypothese der elektrischen Dissoziation geben.

Wie schon bemerkt, ergab eine Reihe von Körpern, z. B. $NaCl$, zu hohe Gefrierpunktserniedrigungen. Während ein Grammmol Zucker in 10 *l* Wasser gelöst die Gefrierpunktserniedrigung ca. $0{,}185^0$ zeigte, kam einem Grammmol Chlornatrium nahezu der doppelte Wert zu. Man kann nun offenbar unter der Annahme, daß der van't Hoffsche Satz auch in diesem Fall gültig bleibt, und daß das Chlornatrium eine Spaltung in ein Natrium- und ein Chlorteilchen erleidet, von der die zu hohen Werte herrühren, leicht berechnen, welcher Bruchteil des Grammmols in die beiden Teilchen dissoziiert ist. Bezeichnet man mit i das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Gefrierpunktserniedrigung und dem Wert, den man erhalten müßte, wenn die Substanz »normal« wäre, mit k die Anzahl Teilchen, in die sich jede Molekel spaltet (für $NaCl$ ist $k = 2$, für $MgCl_2 = 3$ u. s. w.), und mit α den Dissoziationsgrad, d. i.

die Anzahl der gespaltenen Molekeln dividiert durch die gesamte Molekelzahl, so ist $i = 1 + (k - 1) a$

und $$a = \frac{i - 1}{k - 1}.$$

Diesen Dissoziationsgrad oder, wie ihn Arrhenius damals nannte, diesen Aktivitätskoëffizienten berechnete er nun aus den vorliegenden Gefrierpunktsbestimmungen für eine große Anzahl von Stoffen, und fand ihn in guter Übereinstimmung mit den Werten, die ihm die Leitfähigkeitsbestimmungen gegeben hatten. Nur diejenigen Stoffe leiteten merklich, deren i größer als 1 war, die also zum Teil gespalten waren; nur durch letzteren Anteil konnte demnach die Leitung bewirkt werden, und Arrhenius schrieb deswegen den Teilchen elektrische Ladungen zu und nannte sie »Ionen«. Er verfehlte nicht, schon damals darauf hinzuweisen, wie durchsichtig auch eine Reihe weiterer physikalischer und chemischer Tatsachen im Lichte der Annahme freier Ionen würde.

Es handelt sich, wie ersichtlich, nicht um eine Dissoziation, die der des Salmiaks im Dampfzustande zu vergleichen wäre. Die Spaltungsprodukte in Lösung enthalten elektrische Ladungen, es entsteht gleichviel positive und negative Elektrizität. Man kann nun die Frage aufwerfen: Ja, wo kommen denn plötzlich diese Elektrizitätsmengen her? Die scheinen ja geradezu aus nichts zu entstehen. Eine wie mir scheint zufriedenstellende Antwort ist jedoch unschwer darauf zu geben. Nehmen wir metallisches Natrium und metallisches — die Bezeichnung sei erlaubt — Jod, so besitzen diese einen bestimmten Energieinhalt in Form von chemischer oder innerer Energie; vereinigen sich beide zu Jodnatrium, so zeigt die Wärmeentwicklung an, daß bedeudende Energiemengen dabei austreten. Der Körper Jodnatrium enthält weniger Energie als metallisches Natrium und metalliches Jod zusammen. Aber er enthält noch immer eine gewisse Energiemenge, über deren Größe wir nichts Näheres wissen; bringt man nun Jodnatrium in Wasser, so setzt sich die noch vorhandene Energiemenge in elektrische Energie um und daher kommen die positiven und negativen Elektrizitätsmengen.

Wir sehen, $Na^{\cdot}$ und J' unterscheiden sich von metallischem Na und J einmal durch ihren Energieinhalt, der im angeführten Fall kleiner ist, und sodann dadurch, daß sie die Energie in Form von elektrischer Energie besitzen. Sie können in die

Metalle leicht übergeführt werden durch Zufuhr von elektrischer Energie, indem man einen Strom durch die Lösung unter geeigneten Umständen leitet. Haben die Ionen die nötige Energie wieder aufgenommen, so findet eine Umwandlung der elektrischen in chemische Energie statt, und die Elemente scheiden sich an der Elektrode aus.

Wir können nun weiter fragen: Woher kommt diese Umwandlung von chemischer Energie in elektrische beim Auflösen des Jodnatriums, und wie ist es möglich, daß positiv und negativ geladene Teilchen nebeneinander in der Lösung bestehen, ohne sich zu elektrisch neutralen zu vereinigen? Hierauf ist zu antworten, daß dies besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels zuzuschreiben ist, und in dieser Annahme besteht eben die Hypothese von der elektrischen Dissoziation. Es handelt sich weiterhin nur um die Frage: Bringt uns die Annahme solcher elektrisch geladener Teilchen Vorteil für unsere wissenschaftliche Erkenntnis? Und das kann man heute mit einem unbedingten Ja beantworten.

Im Sinne der auf S. 23 Anm. angedeuteten materiellen Auffassung der Elektrizität kann man die Ionen auch ansehen als eine Verbindung des positiven bez. negativen Elektrons mit dem betreffenden Element; als Symbol dieser beiden neuen Elemente hat man die Zeichen $\oplus$ und $\ominus$ gewählt. Die Bildung eines Ions ist darnach vollkommen analog der Vereinigung zweier gewöhnlicher chemischer Elemente, und der Übergang eines Jodnatriummols in den Ionenzustand erfolgt einfach durch Verbindung des Jodatoms mit dem negativen und des Natriumatoms mit dem positiven Elektron: $NaJ + \oplus + \ominus = Na\oplus + J\ominus$ $(= Na^{\cdot} + J')$, oder, wenn man die Existenz einer Verbindung des positiven und negativen Elektrons annimmt, kann man auch schreiben: $NaJ + \oplus\ominus = Na\oplus + J\ominus$. Diese Auffassung hat insofern große Anschaulichkeit, als dadurch das elektrolytische Grundgesetz von Faraday (S. Seite 38) nur als eine Konsequenz des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen erscheint.

Blieben auch der Theorie in den ersten Jahren zahlreiche Anfeindungen nicht erspart, so ist sie doch stets siegreich aus ihnen hervorgegangen, und heutzutage sind es nur wenige, die sich offen als ihre Gegner bekennen. Es ist aber auch der Vorteil, den sie gewährt hat und stündlich gewährt, geradezu unübersehbar. Auch wir werden fortan ihren Nutzen spüren.

IV.

Die Wanderung der Ionen.

Nehmen wir die wässerige Lösung eines Elektrolyten, z. B. Chlorwasserstoffsäure, so haben wir nach der Dissoziationstheorie mit positiver Elektrizität beladene Wasserstoffionen H˙ und mit negativer Elektrizität beladene Chlorionen Cl′ darin, und wir können unter Berücksichtigung der von Faraday aufgestellten Gesetze sagen, daß erstens jede Leitung der Elektrizität durch eine Lösung nur erfolgt durch Bewegung der ponderablen Teilchen, an denen die Elektrizitätsmengen haften, in diesem Fall also der Wasserstoff- und der Chlorionen, und daß zweitens an chemisch äquivalenten Stoffmengen gleiche Elektrizitätsmengen sitzen.

Einen galvanischen oder, was dasselbe ist, einen elektrischen Strom kann man in einem Elektrolyten erregen einmal dadurch, daß man in ihn zwei Elektroden taucht, die von einer Stromquelle aus, die eine mit positiver, die andere mit negativer Elektrizität gespeist werden. Infolge des dadurch eintretenden Potentialunterschiedes kommt eine Bewegung der Ionen des Elektrolyten zu stande, und man sagt, durch die Flüssigkeit geht ein galvanischer Strom. Bei dieser Versuchsanordnung tritt stets eine unter Umständen allerdings unmerkliche Zersetzung des Elektrolyten ein, bei Chlorwasserstoffsäure wird gasförmiger Wasserstoff und gasförmiges Chlor an den Elektroden in unelektrischem Zustande ausgeschieden. Andernfalls kann man einen galvanischen Strom auch ohne Zuhilfenahme von Elektroden durch Induktion hervorbringen, in welchem Fall kein Übergang aus dem Ionen- in den unelektrischen Zustand stattfindet.

Leitet man also, wie man sich ausdrückt, einen elektrischen Strom durch einen Elektrolyten, so gehen durch den Querschnitt in jedem Augenblick eine bestimmte Anzahl positiver Ionen in der einen Richtung und negativer Ionen in der entgegengesetzten Richtung. Man hat früher zu dem Glauben geneigt, daß die

jeweilig hindurchgewanderte Anzahl (einwertiger) positiver und negativer Ionen gleich sein müsse, wohl durch die früher erwähnte Beobachtung geleitet, daß die Mengen der an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandteile des Elektrolyten einander äquivalent sind. Dies ist jedoch durchaus nicht der Fall. Die Erscheinungen der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden stehen nicht in so engem Zusammenhang. Das Verdienst, die einschlägigen Verhältnisse klar erkannt zu haben, gebührt in erster Linie Hittorf,[1]) und zwar gewann er diese Erkenntnis durch das Studium der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen des Elektrolyten.

Sehen wir zu, wie es möglich ist, hieraus Schlüsse auf die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen zu ziehen. Bei dem Hindurchleiten eines Stromes durch den Elektrolyten, hier also durch die chlorwasserstoffsaure Lösung, findet eine Bewegung der Ionen und an den Elektroden eine Ausscheidung statt. Von vornherein sind im Elektrolyten gleich viel positive und negative Ionen vorhanden; würde nun z. B. an der positiven Elektrode ein negatives Ion in den unelektrischen Zustand übergeführt, ohne daß gleichzeitig ein positives Ion an der anderen Elektrode aus der Lösung verschwände, so würde die Lösung mehr positive als negative Ionen enthalten, also positiv elektrisch sein. Da aber an den Ionen sehr große Elektrizitätsmengen haften, würde die elektrische Ladung stark sein. Sollte jetzt etwa noch ein negatives Ion sich ausscheiden, so würde dazu eine große Arbeitsleistung erforderlich sein, weil die positiv geladene Flüssigkeit vermöge der Anziehung, die sie auf die negative Elektrizitätsmenge ausübt, sich diesem Vorgang widersetzt. Dagegen wird die Ausscheidung eines positiv geladenen Ions an der anderen Elektrode begünstigt werden. Da nun diese eben besprochenen elektrostatischen Kräfte gegenüber den anderen hier ins Spiel kommenden sehr bedeutend sind, so muß sich die Zersetzung in der Weise regeln, daß stets eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen gleichzeitig die Lösung verläßt; in diesem Fall bleibt die Flüssigkeit elektrisch neutral.

Haben wir uns nun die Notwendigkeit der gleichzeitigen Ausscheidung beider Ionen an den Elektroden veranschaulicht,

[1]) Pogg. Ann. 89, 98, 103, 106. 1853. 1859. Ein Abdruck findet sich in Ostwalds Klassiker d. exakt. Wiss. No. 21 und 23.

so wissen wir ferner aus der Elektrizitätslehre, daß in einem Stromkreis die Stromstärke, d. h. die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt fließende Elektrizitätsmenge, in allen Punkten gleich ist. Die gesamte Elektrizitätsmenge wird aber dargestellt durch die Summe der in entgegengesetzter Richtung fließenden positiven und negativen Elektrizität, und es streitet nicht wider die Lehre, wenn in einem Punkt eines Stromkreises die Gesamtmenge 1 aus $^1/_2$ positiver und $^1/_2$ negativer, an einem anderen Punkt desselben Stromkreises etwa aus $^1/_4$ positiver und $^3/_4$ negativer Elektrizität sich zusammensetzt. Denn die Bewegung der einen Elektrizität in der einen Richtung ist ja gleichwertig der Bewegung der anderen in der entgegengesetzten, weswegen wir ja auch formal berechtigt sind, die gesamte Elektrizität uns für gewöhnlich in einer Richtung wandernd zu denken, in Wirklichkeit kann ein beliebiger Bruchteil in der einen und der Rest in der anderen Richtung fließen. Es liegt demnach keine Notwendigkeit für gleich schnelle Bewegung der beiden Ionen vor, die nur aus der Bedingung, daß stets gleiche positive und negative Elektrizitätsmengen durch den Querschnitt gehen müßten, folgen würde.

In der Tat gehen in einem stromdurchflossenen Elektrolyten höchst selten gleich viel positive und negative Ionen durch den Querschnitt, da die Beweglichkeiten der Ionen fast niemals völlig gleich sind. So haben das Wasserstoff- und das Chlorion eine recht verschiedene Beweglichkeit; werden beide Ionen den gleichen Kräften unterworfen, so wandert das Wasserstoffion etwa fünfman so schnell als das Chlorion, wie ich vorausnehmen will. Wir werden sehen, daß man durch die Annahme von der Verschiedenheit der Ionenbeweglichkeit eine Reihe von Tatsachen gut zusammenfassen kann. Zu beachten ist jedoch, daß im allgemeinen in jedem Volumteil des Elektrolyten stets die gleiche Menge positiver und negativer Ionen vorhanden sein muß.

Zuerst wollen wir uns das Vorbeigehen der Ionen aneinander mit ungleicher Wanderungsgeschwindigkeit durch zwei Reiterreihen veranschaulichen, die aneinander vorbeireiten. Der eine Zug reitet im Schritt, der andere im Galopp. Kreuzt etwa ein Graben den Weg, so werden, wenn sich der zweite Zug mit einer fünffachen Geschwindigkeit bewegt, fünf Reiter in der einen Richtung den Graben in derselben Zeit passieren, wie ein Reiter des ersten Zuges in der anderen Richtung, und von

den sechs in der Zeiteinheit über den Graben gesetzten Reitern gehören demnach fünf zur zweiten und einer zur ersten Schar. Hat jeder dieser Reiter den sechsten Teil eines Kilos Pulver bei sich, so passiert in der Zeiteinheit ein Kilo Pulver den Graben; $^5/_6$ wandert jedoch in der einen und nur $^1/_6$ in der anderen Richtung. Wir können dieses Bild direkt auf die elektrolytische Wanderung übertragen. Wird eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure zwischen zwei Platinelektroden in einen Stromkreis getan, so geschieht der Durchgang der Elektrizitätsmenge 1 durch den Querschnitt der Lösung auf die Weise, daß $^5/_6$ positive Elektrizität mit den Wasserstoffionen in der einen und $^1/_6$ negative Elektrizität mit den Chlorionen in der anderen Richtung hindurchwandert. Nur an den Stellen, wo der Strom vom Elektrolyten auf die Elektrode bez. von der Elektrode zum Elektrolyten übergeht, findet ausschließlich Wanderung der einen Ionenart, des positiven oder negativen Ions, statt. Die Stromleitung an dieser Stelle besteht also darin, daß die Menge 1 negativer Elektrizität durch den Querschnitt geht, während in analoger Weise unmittelbar an der Kathode die Menge 1 lediglich positiver Elektrizität sich bewegt. So erklärt es sich, daß die an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffmengen nur von der durch den Stromkreis gehenden Elektrizitätsmenge abhängen und einander unter allen Umständen, unabhängig von den Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen, äquivalent sind.

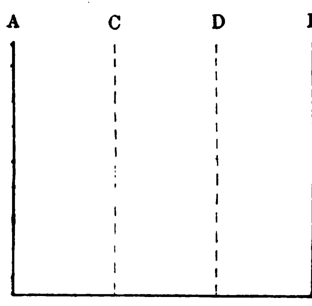


Fig. 16.

Hingegen wird die Konzentration der Lösung an den beiden Elektroden infolge der ungleichen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verschiedener Weise geändert werden müssen. Die einschlägigen Verhältnisse können wir unschwer überblicken. Zwischen den Elektroden A und B (Fig. 16) sei eine Lösung von Chlorwasserstoff, die 30 Grammäquivalente davon enthält, in jedem Drittel des Gefäßes also 10. Wir leiten nun die Elektrizitätsmenge F durch die Lösung. Dies besagt, daß an den Elektroden A und B je ein Grammäquivalent Wasserstoff und Chlor ausgeschieden wird. Diese Menge denken wir uns ent-

fernt. Die gleiche Elektrizitätsmenge F muß durch jeden beliebigen Querschnitt des Elektrolyten gegangen sein, also auch durch die Querschnitte C und D. Wanderten beide Ionen gleich schnell, so würde $^1/_2$ Grammäquivalent H·-Ionen mit $^1/_2$ F aus BD durch DC nach AC hinüber und $^1/_2$ Grammäquivalent Cl′-Ionen mit ebenfalls $^1/_2$ F von AC durch CD nach DB herübergewandert sein, zusammen 1 Grammäquivalent Ionen durch die Querschnitte C und D. Da aus AC 1 Grammäquivalent H·-Ionen durch Zersetzung entfernt, $^1/_2$ Grammäquivalent durch Wanderung hinzugekommen ist, so haben wir in AC jetzt noch $9^1/_2$ Grammäquivalente H·-Ionen, und da $^1/_2$ Grammäquivalent Cl′-Ionen von AC fortgegangen ist, auch genau soviel Cl′-Ionen. Durch ähnliche Betrachtung finden wir auch für DB $9^1/_2$ Grammäquivalente Chlorwasserstoffsäure. Daraus folgt, daß bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit von H·- und von Cl′-Ionen die Konzentrationen in AC und BD gleich sind. In der mittleren Schicht DC ist dagegen die ursprüngliche Zusammensetzung, 10 Äquivalente, erhalten geblieben, weil genau soviel Ionen zugekommen als weggegangen sind; diese Schicht bildet nur einen Durchgangsort.

Nun sollen aber die H·-Ionen fünfmal so schnell wandern als die Cl′-Ionen. Es sind demnach $^5/_6$ Grammäquivalente H·-Ionen mit $^5/_6 \cdot F$ von BD durch DC nach AC und $^1/_6$ Grammäquivalente Cl′-Ionen mit $^1/_6 \cdot F$ von AC durch CD nach DB gewandert, zusammen wieder 1 Grammäquivalent Ionen mit F durch die Querschnitte C und D. Die ursprüngliche Zusammensetzung in dem mittleren Teil CD hat sich offenbar wiederum nicht geändert, sondern nur die in AC und BD, letztere in folgender Weise. 1 Grammäquivalent H·-Ionen ist aus AC durch Zersetzung verschwunden, $^5/_6$ sind durch Wanderung hinzugekommen, es befinden sich demnach noch $9^5/_6$ Grammäquivalente H·-Ionen in AC und genau soviel Cl′-Ionen, da nur $^1/_6$ von den 10 Grammäquivalenten weggewandert ist. In BD sind nur noch $9^1/_6$ Grammäquivalente H·-Ionen, da $^5/_6$ herausgewandert sind, und ebenso viele Cl′-Ionen; denn 1 Äquivalent von letzteren ist an der Elektrode ausgeschieden, und nur $^1/_6$ ist durch Wanderung hinzugekommen. Insgesamt haben wir also in AC $9^5/_6$ und in BD $9^1/_6$ Äquivalente Chlorwasserstoffsäure, oder es ist in AC ein Verlust von $^1/_6$, in BD einer von $^5/_6$ Äquivalent eingetreten.

Aus diesen beiden Beispielen folgt als Regel: Der Verlust an der Kathode (in *AC*) verhält sich zum Verlust an der Anode (in *BD*) wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions (Cl') zu der des Kations (H·), in diesem speziellen Fall wie 1 : 5.

Auf die eben dargelegte Weise haben die Konzentrationsänderungen an den Elektroden Hittorf Aufschluß über die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen gegeben, und man hat seine Anschauungsweise, wenn auch zuerst mit Widerstreben, jetzt allgemein angenommen.

Bei flüchtiger Überlegung neigt man zuerst zu der Meinung, daß, wenn das eine Ion schneller als das andere wandert, auf der einen Seite positive, auf der anderen negative Ionen sich anhäufen müßten. Dies ist natürlich, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall.

Eine zweite Frage, die aufstoßen könnte, ist noch die: Wie kann an der Elektrode *B* 1 Grammäquivalent Cl'-Ionen ausgeschieden werden, während doch nur $^1/_6$ Äquivalent durch Wanderung hinzukommt? Wir können hier annehmen, daß ein großer Überschuß von Ionen unmittelbar an den Elektroden vorhanden ist, sodaß jederzeit mehr ausgeschieden werden können, als hinzuwandern. Die gewöhnliche Diffusion greift hierbei helfend ein.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Wanderungsgeschwindigkeiten zweier Ionen gestaltet sich nun nach dem Vorhergehenden prinzipiell einfach. Wir werden stets die ganze Flüssigkeit in drei Teile zu teilen und bei Kenntnis der ursprünglichen Konzentration die einzelnen Konzentrationen nach Hindurchleiten einer bestimmten Elektrizitätsmenge zu untersuchen haben. Die mittlere Schicht muß stets ungeändert geblieben sein; dies gibt uns Gewißheit darüber, daß nicht durch Diffussion der an den Polen befindlichen Anteile ineinander, etwa bei zu langer Dauer des Versuches, die Resultate gefälscht sein können. Gewöhnlich rechnet man nicht mit den »Verlusten«, sondern mit den übergeführten Mengen. Nennen wir die durch den Strom an den Elektroden ausgeschiedenen Mengen des Kations oder des Anions, ausgedrückt in Äquivalenten, 1, beide sind ja gleich, und ist der Bruchteil $\mathfrak{n}$ von einem Grammäquivalent des Anions von der Kathode zur Anode übergeführt, so muß der Bruchteil $1 - \mathfrak{n}$ von einem Grammäquivalent des Kations von der Anode

zur Kathode übergeführt worden sein. Diese experimentell festgestellten Werte n und $1-n$ nennt man die Überführungszahlen des Anions bezw. des Kations, und ihr Verhältnis gibt uns nach den oben entwickelten Ansichten das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_A}{l_K} = \frac{\text{Verlust an der Kathode}}{\text{Verlust an der Anode}}.$$

l_K bedeutet die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, l_A die des Anions.

Aus der Gleichung $\frac{n}{1-n} = \frac{l_A}{l_K}$ ergibt sich $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ und $1-n = \frac{l_K}{l_K + l_A}$. Wie ersichtlich, stellt n bez. $1-n$ das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions bez. des Kations zur Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen dar, und man bezeichnet diese Werte auch als relative Wanderungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Ionen.

Wir sind also imstande, die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten und damit das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten zu ermitteln, nicht aber auch schon die Einzelwerte für die letzteren, ausgedrückt in einem bestimmten Maß. (Siehe den Abschnitt »Leitfähigkeit«.)

Zur größeren Klarheit sei schon hier bemerkt, daß man unter Beweglichkeit oder Wanderungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit versteht, mit der ein Grammion sich unter dem Einfluß der Krafteinheit verschiebt. Da bei anderen wirkenden Kräften die Geschwindigkeit sich proportional jenen Kräften ändert, so gibt das Verhältnis der jeweiligen Geschwindigkeiten stets bei gleichen wirkenden Kräften das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten an.

Bei Ausführung eines Versuches ist natürlich auch die ausgeschiedene Menge der Ionen zweckentsprechend zu berücksichtigen. Ein Beispiel, das ich nach Hittorf gebe, wird die Verhältnisse klarlegen und zugleich zeigen, wie die Rechnung am bequemsten zu führen ist.

Eine etwa 4%ige Lösung von salpetersaurem Silber wurde bei 18,4° eine Zeit lang elektrolysiert und die gesamte ausge-

schiedene Silbermenge bestimmt; sie betrug 0,3208 *g* Ag. Ein und dasselbe Volum der Lösung um die Kathode lieferte vor der Elektrolyse 1,9605 *g* Ag Cl, nach der Elektrolyse 1,7358 *g* AgCl, sie büßte demnach ein: 0,2247 *g* Ag Cl oder 0,1691 *g* Ag. Wäre gar kein Silber durch Wanderung hinzugekommen, so hätte die Lösung um die ausgeschiedene Silbermenge ärmer gefunden werden müssen, nun wurde sie nur um 0,1691 *g* Ag ärmer gefunden, folglich waren

$$\begin{array}{r} 0{,}3208 \\ -0{,}1691 \\ \hline 0{,}1517\ g\ \text{Ag} \end{array}$$

durch Wanderung hinzugekommen. Wäre ebensoviel Silber durch Wanderung hinzugekommen, als ausgeschieden war, nämlich 0,3208 *g*, so wäre offenbar die Überführungszahl des Silberions = 1, d. h. das NO_3'-Ion hätte sich an der Wanderung gar nicht beteiligt; nun waren aber nur 0,1517 *g* übergeführt, folglich ist

$$\frac{0{,}1517}{0{,}3208} = 0{,}473$$

die Überführungszahl des Silberions. 1 — 0,473 = 0,527 ist die Überführungszahl des NO_3'-Ions.

Zur Kontrolle hätte noch die Lösung an der Anode untersucht werden können, es würde sich dort ein Verlust von 0,1517 *g* Ag ergeben haben.

Ist es für die Analyse bequemer, so wird man natürlich ebenso gut die Mengen der negativen Ionen ermitteln können und zwar an der Anode oder an der Kathode, wenn man nicht der Sicherheit wegen die Bestimmung an beiden Elektroden auszuführen vorzieht. Als ein hierauf bezügliches Beispiel mag die Bestimmung der Überführungszahlen von Kadmium- und Chlorionen dienen. In diesem Fall bestand die Anode aus amalgamiertem Kadmium; dieses bildete mit dem sich ausscheidenden Chlor Chlorkadmium. Der Gewichtsverlust der Anode ergab demnach die gesamte ausgeschiedene Menge Chlor. Nun war die ursprüngliche Konzentration an Chlor um die Anode bekannt, nach der Elektrolyse wurde sie wiederum analytisch festgestellt und von dem gefundenen Wert die soeben berechnete ausgeschiedene Menge Chlor in Abzug gebracht. Der dann verbleibende Gehalt an Chlor gab abgezogen von der ursprünglichen Menge den »Verlust«, woraus wie vorhin

die übergeführte Chlormenge sich leicht berechnen läßt: sie ist gleich der ausgeschiedenen Menge Chlor, vermindert um die als »Verlust« bezeichnete.

Von Apparaten, deren man sich zur Ausführung von Messungen bedient hat, gibt es eine große Anzahl. Um eine Anschauung davon zu geben, greife ich den von Nernst und Loeb zur Ermittlung der Überführungszahlen von Silbersalzen gebrauchten heraus[1]) (Fig. 17). Beide Elektroden bestanden aus Silber. Auf der Kathode schlug sich eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Menge Silber nieder, während von der Anode die gleiche Menge aufgelöst wurde. Seine Form war im wesentlichen die einer Gay-Lussacschen Burette.

»Um das lästige Herabfallen des an der Kathode sich niederschlagenden Silbers zu vermeiden, ist ein seitliches Ansatzrohr von derselben Weite wie das Hauptrohr angeschmolzen, welches in eine Kugel endigt, die zur Aufnahme der Kathode dient. Eingeführt wird dieselbe durch das engere Rohr *B*. Sie besteht aus einem an einem Silberdraht befestigten und zylindrisch gerollten Silberblech. Die Anode, ein an seinem unteren Ende spiralförmig gewickelter Silberdraht, wird durch *A* eingeführt und reicht bis auf den Boden des Gefäßes. Sein gerader Teil ist mit einer dünnwandigen Glaskapillare überzogen... Die Öffnungen *A* und *B* tragen durchbohrte, von kurzen Glasröhren durchsetzte Korke. Das Röhrchen bei *A* läßt den Elektrodendraht einfach hindurchgehen, während dasjenige bei *B* einen seitlich eingeschmolzenen Platindraht besitzt, an welchem die Elektrode aufgehängt wird. Es kann so *A* durch ein über Draht und Röhrchen gezogenes Endchen Gummischlauch mittels Quetschhahn verschlossen, bei *B* vermittels eines Gummischlauches gesaugt oder geblasen werden, ohne die Elektroden zu erschüttern.

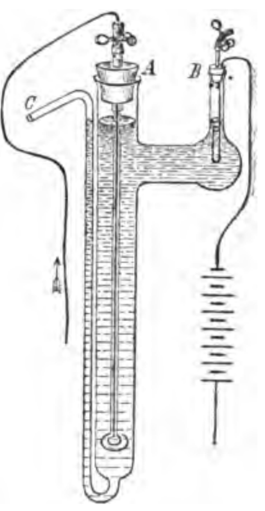


Fig. 17.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 948. 1888.

Bei Ausführung eines Versuches wurde nun ein solcher Apparat samt Elektroden und Korken, aber ohne die Gummiverbindungen, gewogen; *A* alsdann in erwähnter Weise geschlossen und bei *B* gesaugt, während die Mündung von *C* unter die Oberfläche der betreffenden Lösung tauchte. Der Apparat füllte sich so bis zur Höhe der oberen Wand des Ansatzrohres und enthielt, je nach Größe, 40 oder 60 *ccm* Lösung. Nunmehr wurde das Ausflußrohr ebenfalls durch ein Gummikäppchen verschlossen, der Apparat aufrecht in einen Wasserthermostaten nach Herrn Ostwald gehängt und, nachdem die Temperatur sich ausgeglichen hatte, die Stromleitung angelegt. Sofort nach Beendigung der Elektrolyse wurde das Ausflußrohr geöffnet und durch Anblasen bei *B* beliebige Teile der Lösung in tarierte Gefäße gefüllt, gewogen und analysiert. Die Menge der im Apparat verbleibenden Lösung wurde durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt. Wenn nun während des Versuches keine Mischung durch Diffusions- oder Konvektionsströme stattgefunden hat, so wird bei passender Einteilung die zuerst auslaufende Schicht die konzentriertere Lösung an der Anode, sowie genügende Menge unveränderte Lösung enthalten, um vollständig nachzuspülen. Die folgenden Schichten müssen eine unveränderte Konzentration zeigen, während der im Apparat zurückbleibende Anteil die verdünnte Lösung um die Kathode enthält. Die Probe dafür, daß der Versuch brauchbar war, lag also sowohl in dem Unverändertsein der mittleren Schichten, wie darin, daß die Lösung um die Kathode ebensoviel Silber verloren hatte, als diejenige um die Anode mehr enthielt.«

Um eine Vermischung der einzelnen Flüssigkeiten zu verhüten, haben manche Forscher Diaphragmen benutzt. Später hat sich herausgestellt, daß zwar Tondiaphragmen zulässig sind, andere Diaphragmen wie tierische Membranen die Überführungszahl jedoch ändern. Es treten dabei unmittelbar an beiden Diaphragmenseiten Konzentrationsänderungen auf, wie sie in analoger Weise erfolgen, wenn an Stelle des Diaphragmas ein Lösungsmittel eingeschaltet ist, in dem der betreffende Elektrolyt andere Überführungszahlen zeigt (siehe später).

Schon zu Beginn seiner experimentellen Untersuchungen legte sich Hittorf die wichtige Frage vor: Sind diese ermittelten Überführungszahlen konstante Größen oder sind sie veränderlich? Und im letzteren Falle, wovon können sie abhängig sein? Da

ergab sich denn bei näherer Überlegung, daß hier drei Dinge in Betracht zu ziehen sein werden: Der Einfluß der angewandten Stromstärke, der Einfluß der Konzentration und der Einfluß der Temperatur. Hittorf fand, daß die Stromstärke ohne Belang, daß also das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten von der Stärke der auf die Ionen wirkenden Kräfte unabhängig war. Dagegen spielte die Konzentration eine Rolle: Erst von einem bestimmten Werte an blieben bei weiterer Verdünnung die Überführungszahlen konstant.

Es ist dies unschwer zu verstehen. Bei größeren Konzentrationen haben wir noch ziemlich viel undissoziierte Molekeln, die der Fortbewegung der Ionen und zwar je nach der Natur des Ions, dem einzelnen in verschiedenem Maße, hinderlich sind; bei größer werdender Verdünnung verschwinden sie allmählich, und nun kommen wir zu konstanten Verhältnissen. Auch auf Gemische verschiedener Elektrolyte läßt sich das oben Gesagte übertragen; für nicht zu hohe Konzentrationen bleiben die Überführungszahlen der einzelnen Ionen unverändert.

Von einem Einfluß der Temperatur nahm Hittorf innerhalb der engen Grenzen, in denen er arbeitete, nichts wahr. Neuerdings hat jedoch Kohlrausch[1]) festgestellt, daß bei Elektrolyten mit einatomigen einwertigen Ionen die Überführungszahl sich mit steigender Temperatur dem Werte 0.5 nähert, wobei jedoch, wie schon hier bemerkt sei, der Unterschied der Beweglichkeiten nicht geringer wird, sondern im Gegenteil noch anwächst. Ein Zahlenbeispiel wird das gesagte verständlich machen. Es sei in beliebigen Einheiten bei der Temperatur x die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Ions 100, die des negativen Ions 50, und bei der höheren Temperatur y seien die betreffenden Werte 115 und 60. Dann hat sich die Überführungszahl im letzeren Falle für beide Ionen dem Werte 0,5 genähert, die des positiven ist von 0,666 auf 0,657 gefallen, die des negativen von 0,333 auf 0,343 gestiegen, während der Unterschied der einzelnen Geschwindigkeiten von 50 auf 55 angewachsen ist.

Bei anderen Elektrolyten treten mannigfaltigere Verhältnisse auf.

---

[1]) Sitzungsber. d. königl. Pr. Akadem. d. Wiss. Physik. Mathem. Kl. 26, 572. 1902.

Mit dem Wechsel des Lösungsmittels können die für Wasser gefundenen Überführungszahlen ihre Geltung verlieren. So ist z. B. für Chlor-, Brom- und Jodkalium, die in Wasser die gleiche Überführungszahl $n = 0.51$ zeigen, in Phenol ebenfalls die gleiche, aber von jener beträchtlich verschiedene Zahl $n = 0,19$ gefunden worden. Mit dieser Änderung der Überführungszahl stehen die Konzentrationsänderungen in Zusammenhang, die an der Grenzfläche zweier denselben Elektrolyten enthaltenden Lösungsmittel beim Durchleiten eines Stromes eintreten.[1])

Wir haben bisher nur einwertige Ionen in Betracht gezogen. Bei zwei- oder mehrwertigen Ionen gestaltet sich die Bestimmung der Überführungszahl ganz analog. Haben wir etwa ein zweiwertiges Ion, verbunden mit zwei einwertigen, entgegengesetzt geladenen, wie es in $Ba^{\cdot\cdot}\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl'}{Cl'}$ der Fall ist, so bedeutet $\frac{n}{1-n}$ das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Cl'-Ionen zu der des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions.

Noch einen weiteren Gewinn bot das Studium der Konzentrationsänderungen an den Elektroden. Es war dadurch die Möglichkeit gegeben, die Ionen, in die ein Salz zerfällt, festzustellen. Cyansilber bildet mit Cyankalium die Verbindung $AgCN \cdot KCN$ in festem Zustand. Von vornherein ist es nicht möglich, zu sagen, in welche Ionen dieses Salz bei seiner Auflösung in Wasser zerfällt. Hittorf leitete nun einen Strom durch die Lösung und fand, daß an der Kathode Silber ausgeschieden wurde. Er untersuchte ferner die Menge des Kaliums und des Silbers an der Kathode vor und nach der Elektrolyse, und es ergab sich, daß mit Einschluß des ausgeschiedenen Silbers sich nach der Elektrolyse eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, gemessen durch ein eingeschaltetes Silbervoltameter, entsprechende Menge Kalium im Vergleich zu Silber mehr befand, als ursprünglich in der Lösung vorhanden war. Dieser Befund stand mit der Annahme, daß neben dem Kalium auch das Silber in Gestalt positiver Ionen vorhanden war, in Widerspruch, er ließ sich jedoch in folgender Weise deuten: $K^{\cdot}$ ist das positive Ion und $Ag(CN)'_2$ das negative Ion. Abgesehen von der ausgeschiedenen Menge müssen ja stets in der

[1]) Nernst und Riesenfeld, Ann. d. Physik [4] 8, 600 u. 609. 1902.

Lösung gleich viel positive und negative Ionen, demnach vor Beginn des Versuches äquivalente Mengen Silber und Kalium, vorhanden sein. Die während des Versuches ausgeschiedene Menge Kalium hat sich in der Flüssigkeit wieder aufgelöst, daher der der durchgegangenen Elektrizitätsmenge entsprechende Überschuß von Kalium. Die äquivalente ausgeschiedene Silbermenge ist sekundären Ursprungs, sie ist infolge der zersetzenden Wirkung des Kaliums entstanden, wobei gleichzeitig die doppelte äquivalente Menge CN'-Ionen an Stelle der zerstörten $Ag(CN)'_2$-Ionen tritt.

In ähnlicher Weise fand Hittorf, daß Natriumplatinchlorid in zwei Natriumionen und das Ion $Pt\,Cl_6''$, Natriumgoldchlorid in ein Natriumion und das Ion $Au\,Cl_4'$, Ferrocyankalium in vier Kaliumionen und das Ion $Fe\,Cy_6''''$, Ferricyankalium in drei Kaliumionen und das Ion $Fe\,Cy_6'''$ u. s. w. gespalten sind. Noch einfacher läßt sich der Nachweis, ob ein Metall als positives Ion vorhanden ist oder im negativen Ion steckt, durch Beobachtung der Konzentrationsänderung erbringen, die während der Elektrolyse an der Anode eintritt. Da hier im allgemeinen kein Metall ausgeschieden wird, d. h. die komplexen negativen Ionen, wenn sie überhaupt entladen werden, ohne zu zerfallen unter Sauerstoffentwicklung auf das Wasser reagieren, so muß die Lösung an der Anode während der Elektrolyse sich an Metall anreichern, wenn das Metall im Anion steckt, sie muß verarmen, wenn es das Kation bildet. Genau genommen, sind neben den komplexen negativen Ionen immer, wenn auch mitunter äußerst wenig, positiv geladene Metallionen vorhanden, es kann also sehr wohl der Fall eintreten, daß an der Anode überhaupt keine Konzentrationsänderung in Bezug auf Metallgehalt während der Elektrolyse eintritt, wenn sich nämlich beide Einflüsse gerade kompensieren.

Auch zur Bestimmung der Konstitution mehrioniger Salze lassen sich die Überführungszahlen verwenden.[1]) $Ba\,Cl_2$ z. B. kann möglicherweise in zwei Stufen dissoziieren: $Ba\,Cl_2 \rightleftarrows Ba\,Cl^{\cdot} + Cl'$ und $Ba\,Cl^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + Cl'$. Nimmt man demgemäß in mäßig konzentrierten Lösungen die Existenz der intermediären komplexen Ionen $Ba\,Cl^{\cdot}$ an, die dann bei weiterer Verdünnung zerfallen,

[1]) A. A. Noyes Zeitschr. f. physikal. Chem. 36, 63. 1901.

so werden die Überführungszahlen, die man in verschieden konzentrierten Lösungen für das Baryum erhält, voneinander wesentlich verschieden sein und zwar mit steigender Verdünnung abnehmen müssen, da dann ja immer weniger Chlor in Gestalt des Ions $BaCl^{\cdot}$ zur Kathode geschleppt wird, und dieses Mitschleppen von Chlor hatte eben eine Vergrößerung der Überführungszahl des Baryums bez. eine Verkleinerung der des Chlors zur Folge. Tatsächlich wurde aber das Gegenteil gefunden, was darauf schließen läßt, daß in mäßig konzentrierten Lösungen eine Anlagerung von einem oder mehreren Mol von nicht dissoziiertem $BaCl_2$ an Cl' zu den komplexen Ionen $BaCl_3'$ resp. $BaCl_4''$ stattfindet, die dann bei weiterer Verdünnung zerfallen. Ob daneben noch obige Spaltung einhergeht, bleibt ungewiß.

Von Nernst[1]) ist darauf hingewiesen worden, daß man aus Überführungsversuchen mitunter einen Schluß ziehen kann, ob die Ionen Hydrate bilden.

Wandern beispielsweise die positiven Ionen mit einer andern Anzahl von Wassermolen als die negativen, so wird während der Elektrolyse Wasser von der einen zur andern Elektrode übergeführt werden, und es wird sich die Konzentration eines indifferenten nicht leitenden gelösten Bestandteils, des sogenannten Indikators, an den beiden Elektroden ändern müssen. Wie ersichtlich, ergibt diese Methode nur die Differenz der mitgeführten Wassermengen. Auf gewisse Hydratbildung der Anionen der starken Mineralsäuren scheinen die bisherigen vorläufigen Resultate hinzuweisen.

Die Deutungen Hittorfs, die damals auf starken Widerspruch stießen, haben sich späterhin als vollkommen richtig bewährt. Auf anderem Wege, z. B. durch Gefrierpunktsbestimmungen, können wir jetzt seine Schlüsse bestätigen.

Interessant ist, daß es Stoffe gibt, die sich auf verschiedene Weise in Ionen spalten können, $Pb(OH)_2$ z. B. kann ein positives $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion und zwei negative OH'-Ionen liefern bez. ein negatives $PbO(OH')$-Ion und ein positives $H^{\cdot}$-Ion, oder auch ein negatives PbO_2''-Ion und zwei positive $H^{\cdot}$-Ionen; im ersten Fall reagiert es als Basis, im zweiten als Säure. Ähnlich verhalten sich die andern edleren Metallhydroxyde. Man nennt

[1]) Jahrb. d. Elektrochemie, 7, 70. 1901.

sie amphotere Elektrolyte[1]). In derartigen Elektrolyten muß also in saurer Lösung das Metall als Kation zur Kathode, in alkalischer Lösung als Anion zur Anode wandern, was für Bleisalze auch experimentell dargetan ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß auch Colloide mit oder gegen den Strom wandern können (siehe das Kapitel elektrische Endosmose), sodaß das Vorhandensein eines Metalloxydes als Anion in einer alkalischen Lösung durch einen Überführungsversuch allein nicht immer einwandsfrei nachgewiesen werden kann.

Vom theoretischen Standpunkt aus kann man übrigens sagen, daß in allen Fällen alle nur möglichen Ionen auch tatsächlich vorhanden sein müssen; in Betracht kommen hier für uns nur die, deren Existenz wir nachweisen können.

Eine besondere Art der amphoteren Elektrolyte bilden diejenigen, die ein Zwitterion abspalten. Für das Glykokoll z. B. gilt folgendes Gleichgewicht:

$$HOH_3NCH_2COOH \rightleftarrows {}^{\cdot}H_3N\,CH_2COO' + H^{\cdot} + OH'.$$

Dieses Zwitterion ist gleichzeitig positiv und negativ geladen, an der Wanderung nimmt es natürlich nicht teil und verhält sich dem elektrischen Strom gegenüber überhaupt wie ein elektrisch neutrales Mol.

Erwähnt sei noch ein Versuch, den Hittorf in Bezug auf die Elektrolyse gemischter Lösungen ausgeführt hat. Aus seinen Untersuchungen mit Chlorkalium und Jodkalium hatte sich ergeben, daß das Chlor- und Jodion sehr nahe gleich schnell wandern. Wir werden nach unseren jetzigen Anschauungen von den freien Ionen von vornherein mit großer Sicherheit sagen können, daß danach in einer Lösung, die ein Gemisch von beiden Elektrolyten enthält, das Chlor- und das Jodion sich gleichmäßig an der Wanderung beteiligen werden und demnach ihr Verhältnis vor und nach der Elektrolyse in allen Teilen der Flüssigkeit gleichgeblieben sein wird, was auch tatsächlich gefunden wurde. Damals war die Frage sehr strittig. An der positiven Elektrode scheidet sich nämlich nur Jod sichtbar aus, kein Chlor, und da man die Erscheinungen der Leitung und der Zersetzung an den Elektroden nicht auseinander hielt, so glaubte man, daß möglicherweise nur das Jod, der leichter

---

[1]) Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33. 1899; Zeitschr. f. anorg Chem. 34, 202. 1903.

zersetzbare Bestandteil, die Leitung besorge. Daß an der Elektrode nur Jod erscheint, ist eine Sache für sich und hat, wie gesagt, nichts mit den Vorgängen der Leitung zu tun; im Kapitel über Polarisation werden wir auf diese Angelegenheit zurückkommen.

Es ist naturgemäß, daß diese wichtigen Überführungserscheinungen auch in der Technik eine große Rolle spielen. Bei der in großem Maßstabe geübten Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Chloralkalien in einem durch ein Diaphragma in zwei Teile geteilten Gefäß entsteht an der Kathode Alkali und an der Anode Chlor. Letzteres entweicht und wird aufgefangen, erstere sammelt sich in der Kathodenabteilung an und nimmt auch an der Stromleitung teil, d. h. außer den Cl′ wandern auch OH′ nach der Anode. Dadurch wird natürlich die Stromausbeute an Alkali verschlechtert und sinkt um so mehr, je konzentrierter die Alkalilösung an der Kathode wird. Man läßt deswegen in der Praxis den Gehalt an Alkali nicht über 6—8 % steigen. Besonders betont sei, daß auch höhere Temperatur, die schon zur Verringerung des elektrischen Widerstandes der Lösung angewandt wird, die Ausbeute an Alkalihydrat begünstigt, da ja bei Elektrolyten mit einwertigen Ionen (s. Seite 65) die Überführungszahl sich mit steigender Temperatur dem Werte 0,5 nähert.

Sehr überraschend erschien es zuerst, daß die Stromausbeute an Alkali bei Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung unter sonst gleichen Umständen etwa 10 % größer war als bei Elektrolyse einer Chlornatriumlösung; die Berücksichtigung der Überführungszahlen erklärt jedoch die Erscheinung. Die Überführungszahl des OH′ bei 18° in $^1/_1$ n. Kalilauge ist 0,74, in $^1/_1$ n. Natronlauge 0.825, oder mit anderen Worten: in Kalilösung wandert bei der Elektrolyse wegen der im Vergleich zu Na˙ größeren Wanderungsgeschwindigkeit des K˙ weniger OH′ nach der Anode herüber als in Natronlauge. Verbessern kann man die Stromausbeute, wie es auch an einigen Orten tatsächlich geschieht, durch Einleiten von Kohlensäure in die Kathodenlauge, wodurch an Stelle der schnell wandernden OH′ die erheblich langsamer wandernden CO_3'' treten. Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings, daß das gewonnene Produkt, das Karbonat, im Verhältnis zum Hydrat minderwertig ist.

Wenn man einen Flüssigkeitsstrom mit derselben Geschwindigkeit, mit der die OH' von der Kathode zur Anode wandern, von der Anode zur Kathode fließen läßt, so wird eine Überführung des OH' offenbar verhindert. In vorliegendem Fall brauchen wir also nur eine Salzlösung in passenden Apparaten, die ein Diaphragma nicht benötigen, dauernd von der Anode zur Kathode fließen zu lassen, um eine quantitative Stromausbeute an Alkali zu erhalten. Dabei tritt hier nun allerdings der Übelstand auf, daß die Lauge einen zu geringen Gehalt an freiem Alkali erhält; aber man kann einen Kompromiß schließen und bei langsamem Fließen der Flüssigkeit wenigstens einen Teil der fortwandernden OH' retten und gleichzeitig die nötige Laugenkonzentration noch aufrecht erhalten. Auf diesen Prinzipien beruht das sogenannte Glockenverfahren.[1])

In manchen Fällen kann man die schädlichen Folgen der Überführung rationeller in anderer Weise vermeiden. In den Farbenfabriken wird eine schwefelsaure Lösung von Chromsäure in großem Umfange zu Oxydationszwecken verwandt, wobei die Chromsäure in Chromsulfat übergeht. Die Chromsäure kann man nun elektrolytisch regenerieren, indem man die Chromsulfatlösung in die Anodenabteilung eines mit einem Diaphragma versehenen Gefäßes bringt, in die Kathodenabteilung etwa gut leitende Schwefelsäure, und elektrolysiert. Dabei wandern aber gleichzeitig SO_4-Ionen aus dem Kathodenraum in den Anodenraum und bewirken eine Anreicherung von Schwefelsäure an der Anode und eine Verarmung an der Kathode. Bei einem solchen Verfahren müßte man also die überschüssige Schwefelsäure von Zeit zu Zeit durch Kalk ausfällen und die verdünnte, durch hinübergewandertes Chrom verunreinigte Schwefelsäure auf der Kathodenseite durch frische konzentrierte ersetzen. Diese Übelstände vermeidet man durch den Kunstgriff, daß man die schwefelsaure Chromsulfatlösung nicht direkt an die Anode, sondern zuerst an die Kathode (anstatt reiner Schwefelsäure) bringt und so lange elektrolysiert, bis die entsprechende Anodenflüßigkeit genügend oxydiert ist. Letztere kommt direkt in die Fabrikation, geht dabei wieder in Chromoxyd über und wird dann als neue Kathodenflüßigkeit benutzt, während die frühere Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Bei der zweiten

[1]) Adolph, Zeitschr. f. Elektrochemie. 7, 581. 1901.

Operation ist die Kathodenlauge anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Überschuß der ersteren zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und Anode gebracht wird, daß nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure stattfindet und dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne irgendwelchen Substanzverlust beliebig lange als Sauerstoffüberträger dienen kann.[1])

Den Schluß dieses Kapitels mag eine übersichtliche Darstellung der Überführungszahlen der Ionen in den wichtigsten und bestuntersuchten Elektrolyten bilden. Sie ist auf nebenstehender Tabelle zu finden, die mit Hilfe der von Kohlrausch und Holborn in ihrem Buch, Das Leitvermögen der Elektrolyte, gegebenen Zahlen, sowie der neuerdings von Noyes, Jahn, Noyes und Sammet (Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 63. 1901; 37, 673. 1901; 43, 49. 1903) ermittelten Werte zusammengestellt ist.

---

[1]) Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie. 7, 290. 1900.

Überführungszahlen des Anions

bei mittlerer Temperatur (ca. 18°) in wässriger Lösung von der Konzentration m g-Äqu./Liter oder der Verdünnung $v = 1/m$. Kleiner Druck bedeutet Unsicherheit der Angabe.

m =	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5	7	10
K {Cl, Br, J}, NH_4Cl	0,503	0,503	0,503	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaBr, NaCl	0,604	0,604	0,604	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LiCl	0,670	0,670	0,680	0,687	0,697	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,497	0,496	0,492	0,487	0,482	0,479	—	—	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,615	0,614	0,612	0,611	0,610	0,608	0,603	0,585	—	—
$AgNO_3$	0,528	0,528	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,33	0,33	0,33	0,331	0,332	0,332	0,333	0,335	—	—
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	0,44	0,43	0,43	0,425	0,422	0,421	0,417	—	—	—
KOH	—	—	—	0,735	0,736	0,738	0,740	—	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	0,81	0,82	0,82	0,82	0,825	—	—	—	—	—	—
LiOH	—	—	—	0,85	0,85	0,861	0,873	0,890	—	—	—	—	—
HCl	0,166	0,166	0,164	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HNO_3	0,170	0,170	0,170	0,170	0,170	—	—	—	—	—	—	—	—
½ $BaCl_2$ bei 25°	—	—	0,558	—	0,585	—	—	—	—	—	—	—	—
½ $CaCl_2$	0,58	0,59	0,61	0,64	0,66	0,675	0,686	0,695	0,700	0,710	0,737	0,764	0,79
½ $MgCl_2$	—	—	0,63	0,66	0,68	0,69	0,709	0,718	0,729	0,747	0,776	0,799	—
½ $CdCl_2$	0,570	0,570	0,570	0,570	0,65	0,69	0,72	0,73	0,745	0,767	0,865	0,995	—
½ CdJ_2	0,558	0,554	0,606	0,69	0,86	1,00	—	—	—	—	—	—	—
½ $Ba(NO_3)_2$ bei 25°	—	—	0,544	—	0,545	—	—	—	—	—	—	—	—
½ K_2SO_4 bei 25°	—	—	0,504	—	0,507	—	—	—	—	—	—	—	—
½ K_2CO_3	—	—	0,39	0,40	0,41	0,435	0,434	0,421	0,413	0,404	0,380	0,355	—
½ Na_2CO_3	—	—	0,52	0,53	0,53	0,54	0,548	0,546	0,542	0,530	—	—	—
½ $MgSO_4$	—	—	0,60	0,64	0,66	0,70	0,74	0,75	0,76	0,760	—	—	—
½ $CuSO_4$	—	0,625	0,625	0,626	0,657	0,672	—	—	—	—	—	—	—
½ H_2SO_4	—	—	0,193	0,191	0,188	0,182	0,174	0,169	0,168	0,170	0,190	0,216	0,268
v =	100	50	20	10	5	2	1	2/3	0,5	1/3	0,2	0,14	0,1

V.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Spezifische und äquivalente Leitfähigkeit. Den Begriff des Widerstandes bei Leitern erster Klasse haben wir bereits kennen gelernt. Der Widerstand eines solchen ist einmal abhängig von der Natur des Stoffes, sodann von seiner Gestalt und von der Temperatur. Nennen wir den Widerstand, den ein Zylinder eines bestimmten Stoffes von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe hat, $\frac{1}{\varkappa}$, so ist der Widerstand eines beliebigen gleichförmigen Stückes dieses Stoffes bei derselben Temperatur $= \frac{1}{\varkappa}\frac{l}{f}$, wo l die Länge in *cm* und f den Querschnitt in *qcm* bezeichnet. Der Faktor $\frac{1}{\varkappa}$ stellt den spezifischen Leitungswiderstand des Stoffes dar; er ist nur noch abhängig von der Temperatur.

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm; es ist dies ja der Widerstand eines Leiterstückes, das bei einer Stromstärke von 1 Ampère zwischen seinen Enden einen Abfall der elektromotorischen Kraft von 1 Volt veranlaßt. Ein Körper, der in der Form eines Zylinders von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe den Widerstand 1 Ohm hat, bildet also die Einheit des Widerstandes und für ihn gilt $\frac{1}{\varkappa} = 1$. Praktisch wird 1 Ohm dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, 1 *qmm* starkem Querschnitt 106,3 *cm* und deren Masse 14,4521 *g* beträgt.

Früher war als Einheit der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 *m* Länge und 1 *qmm* Querschnitt bei 0^0 in Gebrauch (Siemens- oder Quecksilbereinheit). Die alte Einheit steht also zur neuen im Verhältnis von 1 : 1,063; um die mit

Hülfe der alten Einheit erhaltenen Maßzahlen auf die neue Einheit umzurechnen, hat man demnach mit 1,063 zu dividieren. Im folgenden soll stets das Ohm als Widerstandseinheit benutzt werden.

Je größer der Widerstand, desto geringer die Leitfähigkeit, und je größer die Leitfähigkeit, desto geringer der Widerstand. Widerstand und Leitfähigkeit sind offenbar reziproke Größen:

$$W = \frac{1}{L}.$$

Speziell bei Flüssigkeiten spricht man meistens von Leitfähigkeiten, und wir werden dies fortan auch tun. Man wird nun a priori bei Leitern zweiter Klasse ganz wie bei Leitern erster Klasse als spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ die in reziproken Ohm ausgedrückte Leitfähigkeit betrachten können, die ein Flüssigkeitszylinder von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe hat, und als Einheit das Leitvermögen einer Flüssigkeit, die in der Form eines Zylinders von 1 *qcm* Grundfläche und 1 *cm* Höhe den Widerstand 1 Ohm besitzt; für diese Flüssigkeit ist dann $\varkappa = 1$. Für Flüssigkeiten gilt nämlich ebenso wie für Metalle das Gesetz, daß die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur proportional f (dem Querschnitt der Flüssigkeit) und umgekehrt proportional l (der Länge der Flüssigkeitssäule) ist. Speziell für Lösungen, mit denen wir es hauptsächlich zu tun haben werden, hat sich dieser Begriff jedoch als ungeeignet erwiesen, um numerische Beziehungen zu erhalten. Bei ihnen hängt ja die Leitfähigkeit (nahezu) ausschließlich von dem gelösten Stoff ab, und man vergleicht deshalb zweckmäßig die Leitfähigkeit solcher Lösungen, die 1 Grammäquivalent gelöst enthalten. Man nennt diese Leitfähigkeit die äquivalente Leitfähigkeit.

Ist η die Äquivalent-Konzentration einer Lösung, d. h. die Konzentration gemessen nach Grammäquivalenten des gelösten Körpers in 1 *ccm* der Lösung, $\varphi = \frac{1}{\eta}$ die Verdünnung in *ccm*/*g*-Äquivalenten, so ist die äquivalente Leitfähigkeit

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \varkappa \varphi.$$

Man kommt zu diesem Wert durch folgende Überlegung. Denken wir uns zwei parallele unangreifbare Elektroden mit genau

1 *cm* Abstand, etwa zwei gegenüberstehende Wände eines Gefäßes, und bringen wir zwischen sie 1 *ccm* einer Lösung, die 1 Grammäquivalent in 1 *ccm* enthält, also einer Lösung, für die $\varphi = 1$ ist, so ist der Querschnitt der Lösung rechtwinklig zur Stromrichtung gleich 1 *qcm*, ihre Leitfähigkeit ist die äquivalente Leitfähigkeit Λ und sie ist in diesem Falle gleich der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$. Haben wir jedoch eine Lösung, die 1 Grammäquivalent in 1000 *ccm* enthält, für die also $\varphi = 1000$ ist, so müssen wir, um wieder ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes zwischen den Elektroden zu haben, 1000 *ccm* dazwischen bringen. Diese äquivalente Leitfähigkeit Λ' ist dann 1000 mal so groß, als die zugehörige spezifische $\varkappa'$, $\Lambda' = \varphi \varkappa' = \frac{\varkappa'}{\eta}$. Die spezifischen Leitfähigkeiten ändern sich natürlich für die Lösung eines und desselben Elektrolyten mit der Konzentration, desgleichen die äquivalenten.

In nebenstehender Tabelle sind unter Heranziehung der neuesten Messungen von Kohlrausch die äquivalenten Leitfähigkeiten für einige Salze, Säuren und Basen bei verschiedenen Verdünnungen in wässeriger Lösung aufgeführt.

Allgemeine Gesetzmässigkeiten. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Kohlrausch wurde zuerst ein klarer Einblick in die Leitfähigkeitsverhältnisse der Elektrolyte ermöglicht; an seine Arbeiten schließen sich dann später die von Arrhenius, Ostwald und zahlreichen anderen Forschern an. Aus ihnen ergibt sich, daß die äquivalente Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolyte mit steigender Verdünnung ausnahmslos zunimmt, und ferner, daß bei großer Verdünnung vieler Elektrolyte ein Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit existiert. Ist dieser Grenzwert erreicht, dann gilt das Gesetz von Kohlrausch[1]: Die äquivalente Leitfähigkeit eines (binären) Elektrolyten ist gleich der Summe zweier Einzelwerte, von denen der eine dem Anion, der andere dem Kation zukommt. Mit anderen Worten: die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist eine »additive« Eigenschaft, sie ist einfach gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen.

---

[1]) Wied. Ann. **6**, 1. 1879. **26**, 213. 1885.

Aquivalent-Leitvermögen bei 18°.

$m = 1000\,\eta$ $\frac{g\text{-Äquival.}}{\text{Liter}}$	KCl	NaCl	KNO_3	$AgNO_3$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 H_2SO_4$	HCl	CH_3COOH	KOH	NH_3	v $\frac{\text{Liter}}{g\text{-Äquival.}}$
0.0001	129,07	108,10	125,50	115,01	113,3	—	—	107	—	(66)	10000
0.0002	128,77	107,82	125,18	114,56	111,1	—	—	80	—	53	5000
0.0005	128,11	107,18	124,44	113,88	106,8	(368)	—	57	—	38,0	2000
0.001	127,34	106,49	123,65	113,14	101,6	361	(377)	41	(234)	28,0	1000
0.002	126,31	105,55	122,60	112,07	93,4	351	376	30,2	(233)	20,6	500
0.005	124,41	103,78	120,47	110,03	81,5	330	373	20,0	230	13,2	200
0.01	122,43	101,95	118,19	107,80	72,2	308	370	14,3	228	9,6	100
0.02	119,96	99,62	115,21	—	63,0	286	367	10,4	225	7,1	50
0.05	115,75	95,71	109,86	99,50	57,4	253	360	6,48	219	4,6	20
0.1	112,03	92,02	104,79	94,33	51,4	225	351	4,60	213	3,3	10
0.2	107,96	87,73	98,74	—	45,0	214	342	3,24	206	2,30	5
0.5	102,41	80,94	89,24	77,5	39,2	205	327	2,01	197	1,35	2
1	98,27	74,35	80,46	67,6	35,5	198	301	1,32	184	0,89	1
2	92,6	64,8	69,4	—	30,8	183,0	254	0,80	160,8	0,532	$^1/_2$
3	88,3	56,5	(61,3)	—	25,8	166,8	215,0	0,54	140,6	0,364	$^1/_3$
5	—	42,7	—	—	20,1	135,0	152,2	0,285	105,8	0,202	$^1/_5$

Man kann dies Gesetz auffinden, indem man nachstehendes Schema bildet[1]):

	K	Na	Tl	Li
Cl	129,1	108,1	130,3	98,1
NO_3	125,5	104,6	126,6	94,5
F	110,5	89,4	114,4	—
$C_2H_3O_2$	100,0	76,8	—	—

Die Differenzen zweier entsprechender Glieder in den vertikalen Reihen sowohl, als in den horizontalen, sind nahezu gleich. Es kann diese Beziehung nur eintreten, wenn die Werte sich als Summe zweier voneinander unabhängiger Konstanten darstellen. Wir kennen eine ganze Reihe Eigenschaften von elektrolytisch leitenden, verdünnten wässerigen Lösungen, die sich aus den den einzelnen Bestandteilen des Elektrolyten zukommenden Werten summatorisch zusammensetzen. Ostwald hat ihnen den Namen additive Eigenschaften gegeben. Farbe und optisches Brechungsvermögen gehören unter anderem dahin.

Auf Grundlage der Dissoziationstheorie können wir uns über diese experimentellen Gesetzmäßigkeiten leicht Rechenschaft geben. Die Leitung der Elektrizität durch eine Lösung besteht in der Bewegung der einzelnen Ionen. Haben wir in einem Stromkreis eine Lösung von x Ionen und gehen in ihr 100 Ionen in der Zeiteinheit durch den Querschnitt, so werden bei der Anzahl $2x$ unter sonst gleichbleibenden Umständen 200 Ionen durch den Querschnitt gehen, d. h. die Leitfähigkeit wird doppelt so groß sein.

Denken wir uns ein Gefäß, dessen zwei gegenüberliegende 1 *cm* entfernte gleiche Seiten die Elektroden seien, unten geschlossen, oben offen und beliebig hoch, und bringen wir in dieses Gefäß ein Grammäquivalent eines binären Elektrolyten, so ist die Leitfähigkeit, die wir beim Hindurchleiten eines Stromes beobachten, die »äquivalente Leitfähigkeit«, das zur Lösung gebrauchte Wasser mag ein Volum haben, welches es wolle; denn stets befindet sich ja ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes zwischen den unangreifbaren Elektroden. Wenn sich gleichzeitig zwei Grammäquivalente Ionen zwischen den Elektroden befinden, d. h. wenn der Elektrolyt vollkommen dissoziiert

[1]) $t = 18^0$. Die Zahlen bedeuten die äquivalente Leitfähigkeit bei $\varphi = 10^7$.

ist, so ist der Wert der äquivalenten Leitfähigkeit stets derselbe, unabhängig von der Verdünnung, weil ja stets die gleiche Anzahl von Ionen zur Leitung zur Verfügung stehen und nur durch diese die Leitung bewirkt wird. Die Größe der Elektrodenfläche spielt für die Leitfähigkeit der Lösung gar keine Rolle, vorausgesetzt natürlich, daß die Vergrößerung nicht die Zahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen vermehrt oder die Verkleinerung der Fläche sie vermindert, was in unserem Beispiel nicht der Fall ist. So können wir uns die Tatsache veranschaulichen, daß bei großer Verdünnung viele Elektrolyte einen Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit erreichen, der bei weiterer Verdünnung konstant bleibt. Weiterhin ist leicht zu verstehen, daß bei konzentrierteren oder, allgemeiner gesagt, bei nicht ganz dossiziierten Lösungen die äquivalente Leitfähigkeit kleiner ist; hier sind noch nicht alle Molekeln dissoziiert, demgemäß weniger Ionen zur Leitung bereit. Mit steigender Verdünnung nimmt der Dissociationsgrad und demgemäß die äquivalente Leitfähigkeit zu, bis bei vollkommener Dissoziation der soeben besprochene Grenzwert erreicht wird.

Gerade in diesem Fall können wir den Vorzug der neueren Anschauung vor der von Clausius deutlich erkennen. Nach letzterer soll die Leitfähigkeit von der Häufigkeit der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekeln abhängen. Man müßte darnach erwarten, daß, je konzentrierter die Lösung, desto größer die äquivalente Leitfähigkeit wird, weil die Molekeln dann augenscheinlich lebhafter aufeinander einwirken können; hiermit in Widerspruch steht die Erfahrung.

Die Leitfähigkeit einer Lösung ist jedoch außer von der Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen auch abhängig von der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Nehmen wir daher verdünnte äquivalente Lösungen von Neutralsalzen oder starken Säuren und Basen, die, da sie, wenigstens praktisch, völlig dissoziiert sind, die gleiche Anzahl von Ionen enthalten, so werden sich ihre äquivalenten Leitfähigkeiten verhalten wie die Summen der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiderseitigen Ionen. Da die Ionen frei beweglich sind, so sind die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten konstante, von der Natur der anderen in der Lösung vorhandenen Ionen unabhängige Größen; und wir können schreiben

$\Lambda = K\ (l_K + l_A)$, wenn K den Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Einheiten abhängig ist, l_K und l_A die bereits früher (S. 61) eingeführten Wanderungsgeschwindigkeiten der Grammäquivalente positiver und negativer Ionen darstellen; dies ist ein Ausdruck für das Kohlrauschsche Gesetz.

Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist uns somit durch den Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit gegeben. Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten kennen wir schon aus den Hittorfschen Untersuchungen, folglich können wir die Einzelwerte berechnen:

$$K\ (l_K + l_A) = \Lambda$$

$$\frac{l_A}{l_K + l_A} = \mathfrak{n}$$

$$l_A\, K = \mathfrak{n}\, \Lambda$$

$$l_K\, K = (1 - \mathfrak{n})\, \Lambda$$

Setzen wir den Proportionalitätsfaktor gleich 1, d. h. drücken wir die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten aus, so folgt $l_A = \mathfrak{n}\, \Lambda$; $l_K = (1 - \mathfrak{n})\, \Lambda$.

Ist einmal ein Einzelwert bestimmt, so können alle anderen sowohl aus den Überführungszahlen, als auch aus den Endleitfähigkeiten, insofern diese experimentell bestimmbar sind, abgeleitet werden. Anderseits bietet die Übereinstimmung dieser aus beiden Reihen abgeleiteten Werte die Gewähr, daß unsere Vorstellungen zweckentsprechend sind. Von Kohlrausch sind diese Rechnungen und Vergleiche angestellt worden und haben den Erwartungen entsprochen.

Ein Beispiel sei zur Erläuterung gegeben:

Für KCl wurde als Wert für die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung durch Extrapolation 129,9 gefunden. Bei den Überführungsversuchen ergab sich für die verdünntesten Lösungen $\mathfrak{n} = 0.503$, $1 - \mathfrak{n} = 0.497$, woraus sich $l_A = 65.3$ und $l_K = 64.6$ berechnet.

Für NaCl wurde als entsprechender Leitfähigkeitswert 108,9 bestimmt, woraus sich für $l_K = 43{,}6$ ergibt, da l_A ja oben gleich 65,3 gefunden wurde. Bei den Überführungsmessungen war $\mathfrak{n}$ zu 0.604 und $1 - \mathfrak{n}$ zu 0.396 ermittelt worden; mit Hülfe dieses Wertes und des Wertes 65.3 für l_A finden wir für l_K 42.8, in genügender Übereinstimmung mit dem ersten Wert.

Aus einer Zusammenstellung **Kohlrauschs**[1]) entnehme ich folgende Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeit bei unendlicher Verdünnung ($t = 18$):
$K^{\cdot} = 64{,}67$, $Na^{\cdot} = 43{,}55$, $Li^{\cdot} = 33{,}44$, $Rb^{\cdot} = 67{,}6$, $Cs^{\cdot} = 68{,}2$, $NH_4^{\cdot} = 64{,}4$, $Tl^{\cdot} = 66{,}00$, $Ag^{\cdot} = 54{,}02$, $H^{\cdot} = 329{,}8$. $F' = 46{,}64$, $Cl' = 65{,}44$, $Br' = 67{,}63$, $J' = 66{,}40$, $SCN' = 56{,}63$, $ClO_3' = 55{,}03$, $BrO_3' = 46{,}2$, $JO_3' = 33{,}87$, $ClO_4' = 64{,}7$, $JO_4' = 47{,}7$, $NO_3' = 61{,}78$, $MnO_4' = 53{,}4$, $OH' = 174$, $CHO_2' = 46{,}7$, $C_2H_3O_2' = 35{,}0$, $C_3H_5O_2' = 31{,}0$, $C_4H_7O_2' = 27{,}6$, $C_5H_9O_2' = 25{,}7$,
$C_6H_{11}O_2' = 24{,}3$.
$^1/_2\,Ba^{\cdot\cdot} = 56{,}3$, $^1/_2\,Pb^{\cdot\cdot} = 61{,}5$, $^1/_2\,Mg^{\cdot\cdot} = 46{,}0$, $^1/_2\,Zn^{\cdot\cdot} = 45{,}6$,
$^1/_2\,SO_4'' = 68{,}7$, $^1/_2\,CO_3'' = 70$.

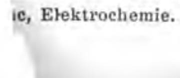
Die Leitfähigkeit bei großer Verdünnung Λ ist $= l_K + l_A$. Sind nicht alle Molekeln in Ionen gespalten, sondern nur etwa die Hälfte, so wird, da die Leitung proportional der Anzahl der Ionen geschieht, die Leitfähigkeit nur halb so groß sein, und wir können schreiben: $\Lambda' = \frac{\Lambda}{2} = \frac{1}{2}(l_K + l_A)$.

Hierbei ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, daß die elektrolytische Reibung der einzelnen Ionen, d. h. der Widerstand, den sie bei der Bewegung durch die anderen gelösten Teilchen und durch das Lösungsmittel erfahren, in den verdünnten Lösungen, für die allein diese Entwickelungen gelten, unabhängig von der Konzentration ist.

Allgemein wird demnach gelten $\Lambda_\varphi = x\,(l_K + l_A)$, wobei Λ_φ die »äquivalente Leitfähigkeit« bedeutet, die einem Elektrolyten zukommt, wenn ein Grammäquivalent im Volum φ *ccm* gelöst ist, und x den Anteil des Äquivalents vorstellt, der in Ionen gespalten ist, d. h. den Dissoziationsgrad. Den Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit wollen wir mit Λ_∞ bezeichnen und haben nun $\Lambda_\infty = l_K + l_A$; $\Lambda_\varphi = x\,(l_K + l_A)$

$$x = \frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}.$$

»Der Dissoziationsgrad einer Lösung ist gleich dem Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit dieser Lösung zu dem Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit.«



[1]) Sitzungsber. der K. Pr. Akad. d. Wiss. Physik.-math. Kl., S. 574 und 587, 1902. Der Wert von $H^{\cdot}$ ist einer neuen Arbeit von Noyes und ...... (Zeitschr. f. physik. Chemie, **43**, 49. 1903) entnommen.

Wir haben schon früher gesehen (S. 52), daß **Arrhenius** diesen Schluß gezogen hat, und daß der aus Leitfähigkeitsbestimmungen berechnete Dissoziationsgrad mit dem, den die Gefrierpunktbestimmungen ergeben, befriedigend (aber nicht ausnahmslos[1]) übereinstimmt.

Die Bestimmung des Dissoziationsgrades verschiedener Stoffe hat sich zu einer wichtigen Aufgabe gestaltet. Durch die Untersuchungen von **Ostwald** war dargetan worden, daß die Reihenfolge, in der die Säuren auf die Verseifung von Methylacetat oder die Inversion von Rohrzucker u. s. w. beschleunigend einwirken, mit der übereinstimmt, in der sie die Konkurrenz um eine Basis bestehen; letzteres konnte aus thermochemischen und volumchemischen Messungen erschlossen werden. Man hatte somit ein Maß für die »Affinität« oder »Stärke« einer Säure (und auch Basis) gewonnen. **Arrhenius** prüfte weiterhin, ob vielleicht auch ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit stattfindet, und es ergab sich n der Tat, daß der Dissoziationsgrad mit der chemischen Reaktionsfähigkeit in enger Beziehung steht.

Nehmen wir zwei Säurelösungen mit je einem Grammäquivalent in einem Liter, so wird, vorausgesetzt, daß ihr Dissociationsgrad verschieden ist, auch ihre »Stärke« verschieden sein. Verdünnen wir nun beide Lösungen mehr und mehr, so ändert sich bei beiden der Dissoziationsgrad, jedoch in verschiedenem Maße, und bei sehr großer Verdünnung, wenn beide Säuren vollständig in Ionen gespalten sind, ist die Stärke beider gleich. Die relative Stärke der Säuren und Basen ändert sich darnach mit der Konzentration, was schon **Ostwald** vor Aufstellung der Dissoziationstheorie gefunden hatte.

Bestimmung der Dissoziationskonstanten vermittels Leitfähigkeitsversuchen; Methode von Kohlrausch; Methode von Nernst und Haagn. Auf Grundlage der Dissociationstheorie unter Heranziehung des **van't Hoff**schen Gesetzes, daß sich die gelösten Stoffe wie die Gase verhalten, kann man, wie **Ostwald**[2]) zuerst gezeigt hat, für binäre Elektrolyte eine von der Verdünnung unabhängige Dissoziationskonstante oder, wie er sie genannt, »Affinitätskonstante« berechnen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für ein Gas, das sich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 490. 1901.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 270. 1888.

in zwei Komponenten spaltet, bei konstanter Temperatur die Gleichung: Das Produkt der aktiven Massen der beiden Komponenten dividiert durch die aktive Masse des nicht dissoziierten Bestandteiles ist gleich einer Konstanten. Unter aktiver Masse irgend eines einzelnen Stoffes versteht man seine in der Volumeinheit enthaltene Menge Grammole, aktive Masse ist also gleichbedeutend mit molekularer Konzentration; bei den Gasen können wir an Stelle der aktiven Massen die damit proportionalen Partialdrucke der einzelnen Bestandteile setzen. Haben wir z. B. Salmiakdampf, so spaltet sich dieser bei höherer Temperatur teilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff. Halten wir die Temperatur konstant, so können wir schreiben $\frac{p_1^2}{p} = K'$, wo p_1 den Partialdruck des Ammoniaks, bezw. des Chlorwasserstoffs, die gleich sind, da diese beiden Stoffe in gleichen molekularen Mengen vorhanden sind, und p den des ungespaltenen Salmiaks bedeuten. Der Wert für die Konstante bleibt unverändert, wir mögen das Gas verdichten und damit die Werte für die einzelnen Partialdrucke erhöhen, oder es verdünnen und damit die Werte erniedrigen. Ebenso tritt keine Änderung ein, wenn etwa ein Überschuß von einem der Bestandteile hinzugefügt wird. Bringen wir Ammoniak hinzu, so wird der Partialdruck dieser Komponente erhöht; würde sonst nichts geändert werden, so würde die Konstante sich auch erhöhen. Da letzteres nicht geschieht, muß der Zähler entweder kleiner oder der Nenner größer werden, oder beides zugleich eintreten; der letzte Fall findet statt, ein Teil des Ammoniaks und der Salzsäure treten zu Salmiak zusammen, und dieser Vorgang dauert so lange, bis wieder das Produkt der beiden Partialdrucke von Ammoniak und Salzsäure, dividiert durch den Partialdruck des Salmiaks, das gleiche Verhältnis wie vorhin zeigt: $\frac{p'_{NH_3} \cdot p''_{HCl}}{p'''_{NH_4Cl}} = K'$; p' und p'' haben jetzt natürlich verschiedene Werte.

Da sich nach der van't Hoffschen Theorie in verdünnten Lösungen die gelösten Stoffe wie die Gase verhalten, so ist anzunehmen, daß die eben dargelegten Verhältnisse auch für einen binären, d. h. sich in zwei Ionen spaltenden Elektrolyten in genügender Verdünnung Gültigkeit haben werden. Essig-

säure z. B. besteht in wässeriger Lösung aus dem nicht dissociierten Bestandteil CH_3COOH und den beiden Ionen $H^{\cdot}$, CH_3COO', wir werden darnach zu erwarten haben, daß auch die Gleichung $\frac{m_1^2}{m} = c$, worin m_1 die aktive Masse der Ionen und m die des nicht dissociierten Anteiles sind, unabhängig von der Verdünnung gültig bleibt; die Gegenwart anderer Stoffe beeinflußt diese Beziehung nicht. Die Dissoziationskonstante ist für jede Verbindung charakteristisch und ihre Bestimmung daher von großer Wichtigkeit.

Um diese Beziehung für Elektrolyte zu prüfen, muß man natürlich eine Methode für die genaue Ermittelung der Konzentrationen m und m_1 haben. Dafür eignet sich die Bestimmung der Leitfähigkeiten in hohem Grade, und gerade dadurch haben die Leitfähigkeitsmessungen einen großen Wert erlangt.

In dem Volum φ in *ccm* soll ein Grammol eines binären Elektrolyten gelöst sein. Nennen wir den Dissoziationsgrad des Elektrolyten x, so gibt uns x an, welcher Teil des Grammols in Ionen gespalten ist. $\frac{x}{\varphi}$ gibt demnach den in 1 *ccm* enthaltenen Bruchteil eines Grammions, d. h. die aktive Masse jedes der beiden Ionen, $\frac{1-x}{\varphi}$ die aktive Masse des nicht dissoziierten Anteiles. Wir bekommen so:

$$\frac{x^2}{(1-x)\,\varphi} = c.$$

Zur Bestimmung der Dissociationskonstanten einer gegebenen Lösung ist, wie ersichtlich, nur die Kenntnis des Dissoziationsgrades nötig. Nun wissen wir aber, daß der Dissoziationsgrad x dem Verhältnis der jeweiligen äquivalenten Leitfähigkeit zur Leitfähigkeit bei unendlich großer Verdünnung der »Grenzleitfähigkeit« gleich ist: $x = \frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}$. Setzen wir diese Werte für x ein, so erhalten wir:

$$\frac{\Lambda_\varphi^2}{\Lambda_\infty^2\left(1-\frac{\Lambda_\varphi}{\Lambda_\infty}\right)\varphi} = \frac{\Lambda_\varphi^2}{\Lambda_\infty\,(\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi)\,\varphi} = c.$$

Die Kenntnis der äquivalenten und der Grenzleitfähigkeit genügt zur Berechnung der Dissoziationskonstanten. Ehe wir jedoch weiter zur Prüfung der Formel übergehen, erscheint es zweckmäßig, erst Methoden kennen zu lernen, nach denen man die Leitfähigkeit von Flüssigkeiten bestimmt.

Die praktische Bestimmung der Leitfähigkeiten bei Leitern erster Klasse wird durch Anwendung des Ohmschen Gesetzes $W = \frac{\pi}{i}$ äußerst einfach. Nicht so günstig liegen die Verhältnisse bei den Elektrolyten; π, in diesem Falle der Potentialabfall, der während der Leitung durch die Flüssigkeit erfolgt, ist in den meisten Fällen kaum genau bestimmbar, weil an den Elektroden infolge der dort eintretenden »Zersetzungen« Potentialsprünge von veränderlicher Größe auftreten. Eine ganze Reihe mehr oder minder guter Methoden sind zur Überwindung dieser Schwierigkeiten angegeben worden[1]; wir übergehen sie und wenden uns zu der, die neuerdings nahezu ausschließlich zur Leitfähigkeitsbestimmung von Elektrolyten dient. Es ist dies die Methode von Kohlrausch.

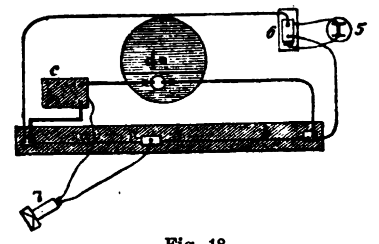


Fig. 18.

Die Methode beruht auf der Anwendung von Wechselströmen von hoher Frequenz zwischen unangreifbaren Elektroden, die zur Erzielung einer großen Oberfläche platiniert sind; dadurch wird die Polarisationswirkung des einzelnen Stoßes unschädlich gemacht, und wir können nun den Widerstand in gleicher Weise wie bei Leitern erster Klasse bestimmen.

Die Anordnung, deren man sich bedient, ist die der Wheatstoneschen Brücke (Fig. 18)[2]. 5 ist ein galvanisches Element, 6 das Induktorium zur Erzeugung von Wechselströmen, 7 ein Telephon. Ein Galvanometer ist natürlich nicht anwendbar. *a*, *b*, *c*, *d* sind die vier Zweige der Brücke. Tritt das Element 5 in Tätigkeit, so ertönt das Telephon, und nur in dem Fall, daß die Widerstände der vier Zweige im Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$

[1]) Ostwald, Lehrbuch der Allg. Chemie II, 1, 622.
[2]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 561. 1888.

stehen, tritt ein meistens scharf erkennbares Tonminimum ein. In c befindet sich ein Widerstandskasten mit Ohmeinheiten, in d der zu untersuchende Elektrolyt, dessen Widerstand wir fortan mit w bezeichnen wollen, in einem Thermostaten. Die beiden Zweige a b stellt man zweckmäßig durch einen auf einen Meterstab oder eine Walze aufgezogenen gleichförmigen Platindraht her. Auf ihm geht ein Schleifkontakt, der so lange verschoben wird, bis, bei bestimmtem eingeschalteten Widerstand in c, das Tonminimum da ist. Die Strecke vom Schleifkontakt bis zu dem einen Ende ist dann a, bis zum anderen b, direkt ablesbar in Zehntelmillimetern. Auf den absoluten Widerstand des Drahtes kommt es bei der Rechnung nicht an, da es sich nur um Verhältniszahlen handelt. Die metallischen Verbindungen vom Widerstandskasten zu den Elektroden usw. müssen einen zu vernachlässigenden Widerstand haben. Der gesuchte Widerstand des Elektrolyten ist dann:

$$w = \frac{c\,b}{a}.$$

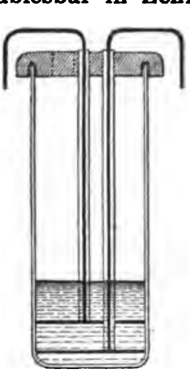


Fig. 19.

Als Gefäß zur Bestimmung der Leitfähigkeit kann man sich in den häufigsten Fällen des nebenstehenden (Fig. 19) bedienen.[1]) Die Elektroden können je nach Bedarf voneinander entfernt oder einander genähert werden, auch kann ihr Querschnitt geändert werden. Sie werden zweckmäßig mit einer ca. 3%igen wässerigen Lösung des käuflichen Platinchlorids, der ca. $^1/_{40}$% Bleiacetat zugesetzt ist, platiniert.

Messen wir die Entfernung l der beiden gleichen Elektroden voneinander in cm und ihren Querschnitt f in qcm, so können wir offenbar die »spezifische Leitfähigkeit« $\varkappa$ einer Lösung bestimmen:

$$\frac{1}{w} = \frac{a}{c\,b} = \varkappa \cdot \frac{f}{l}\,; \quad \varkappa = \frac{l}{f\,w}$$

und somit auch nach Seite 75 die äquivalente Leitfähigkeit:

$$\Lambda = \varkappa\,\varphi.$$

Voraussetzung hierbei ist, daß Elektroden und Gefäß gleichen Querschnitt haben.

[1]) Über weitere Gefäßformen siehe Ostwald-Luther, Hülfsbuch für physik.-chem. Messungen. S. 401.

Um von dieser Bedingung frei zu werden und sich die unbequeme Ausmessung des zwischen den Elektroden befindlichen Raumes zu ersparen, bestimmt man lieber indirekt die Widerstandskapazität des Gefäßes. Man versteht darunter den Widerstand, welchen die Ausfüllung des zwischen den Elektroden gelegenen Raumes mit einem Leiter von der spezifischen Leitfähigkeit 1 ergibt. In diesem Falle ist der gemessene Widerstand w einfach $= \frac{l \cdot z}{f}$, da ja $\varkappa = 1$ ist, und dieses Verhältnis bez. der gemessene Widerstand bedeutet eben die Widerstandskapazität und wird mit C bezeichnet. z ist ein für eine gegegebene Anordnung konstanter Faktor, der von der Form des Gefäßes, der Stellung der Elektroden zur Wandung des Gefäßes etc. abhängt, und in dem Falle = 1 ist, daß der Querschnitt f der Elektroden gleich dem des Gefäßes ist. Zur Bestimmung von C bedarf es nun aber keineswegs einer Flüssigkeit mit $\varkappa = 1$, sondern man kann sie offenbar mit jeder Flüssigkeit von bekanntem Leitvermögen ermitteln. Ist letzteres $\varkappa'$ und zeigt diese Flüssigkeit in dem Leitfähigkeitsgefäß den Widerstand w', so ist

$$C = w' \cdot \varkappa'.$$

Ist C ein für allemal bestimmt, so kann man die Gleichung benutzen, um die unbekannte Leitfähigkeit anderer Lösungen zu ermitteln. Also:

$$\varkappa = \frac{C}{w} \text{ oder } \Lambda = \frac{\varphi \cdot C}{w},$$

wo w der an der Brücke gemessene Widerstand des zu untersuchenden Elektrolyten ist. Da das bekannte Leitvermögen der Hilfsflüssigkeit in Ohm ausgedrückt ist, so erhält man die gesuchten Leitfähigkeiten ebenfalls stets in Ohm, auch bei Verwendung beliebiger Widerstandseinheiten. Voraussetzung ist natürlich, daß C mit denselben Einheiten bestimmt ist.

Sehr häufig benutzt man als Flüssigkeit mit bekanntem Leitvermögen $^1/_{50}$ n. KCl Lösung. Ihre spezifische Leitfähigkeit ist nach den neuesten Messungen bei 18° und bei 25°:

$$\varkappa_{18} = 0{,}002\,399 \qquad \varkappa_{25} = 0{,}002\,773,$$

ihre äquivalente Leitfähigkeit demnach:

$$\Lambda_{18} = 119{,}96 \qquad \Lambda_{25} = 138{,}67.$$

Wie man sieht, ist die äquivalente Leitfähigkeit erheblich groß: Das Grammäquivalent Chlorkalium in obiger Lösung

setzt dem elektrischen Strom zwischen zwei 1 *cm* entfernten Elektroden nur den Widerstand von $\frac{1}{119,9}$ bezw. $\frac{1}{138,6}$ Ohm entgegen. Die äquivalenten Grenzleitfähigkeiten Λ_∞ sämtlicher binärer Elektrolyte sind, wie aus den Zahlen auf Seite 81 zu ersehen ist, von der gleichen Größenordnung und schwanken etwa zwischen 50 und 500. Dagegen können die äquivalenten Leitfähigkeiten Λ bei irgend einem Volum sehr kleine Werte annehmen (s. Tabelle auf S. 77).

An dieser Stelle sei noch einer anderen Methode zur Leitfähigkeitsbestimmung gedacht, die vor nicht langer Zeit von Nernst und Haagn[1]) angegeben ist und die in bequemer Weise gestattet, den inneren Widerstand einer Zelle auch bei Stromdurchgang zu messen. Sie kennzeichnet sich im Vergleich zur gewöhnlichen Brückenanordnung durch die Ersetzung zweier Widerstände durch Kondensatoren. Nebenstehende Fig. 20 veranschaulicht die Versuchsanordnung. e_1 und e_2 sind die beiden Kondensatoren, W der veränderliche bekannte Widerstand, ε die zu messende Zelle, y das Induktorium, T das Telephon und c_3 ein Hilfskondensator, der verhütet, daß die Zelle durch W und y geschlossen ist. Unter diesen Umständen ist die Zelle stromlos und der gesuchte Widerstand x ergibt sich ach Einstellung des Telephons auf sein Tonminimum aus:

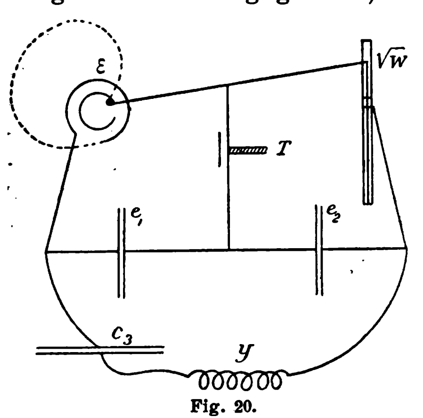


Fig. 20.

$$x : W = e_2 : e_1,$$

wo e_1 und e_2 die Kapazitäten der zugehörigen Kondensatoren bedeuten, deren Verhältnis bekannt sein muß und mit einer gewöhnlichen Wheatstoneschen Brücke bei bekanntem Widerstandsverhältnis leicht ermittelt werden kann.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 2, 493. 1896. Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 97. 1897.

Um den inneren Widerstand bei Stromdurchgang zu bekommen, schließt man ε durch einen (punktiert gezeichneten) Widerstand. Jetzt ist zu beachten, daß der gesuchte Widerstand (x) der Zelle nicht direkt gemessen wird, sondern aus dem gemessenen (x') erst mit Hilfe des Widerstandes des Nebenstromkreises (x'') berechnet werden kann:

$$\frac{1}{x'} = \frac{1}{x} + \frac{1}{x''}.$$

Für große x'' genügt folgende Näherungsformel:

$$x = x'\left(1 + \frac{x'}{x''}\right). —$$

Wir wollen nun zur Berechnung der Dissoziationskonstanten

$$c = \frac{\varDelta\varphi^2}{\varDelta_\infty\,(\varDelta_\infty - \varDelta\varphi)\,\varphi}$$

schreiten. Dazu bedürfen wir außer Kenntnis des Wertes von $\varDelta\varphi$ noch die des Wertes von $\varDelta_\infty$. Wie man $\varDelta\varphi$ bestimmt, wissen wir jetzt, $\varDelta_\infty$ kann man in einigen Fällen auf die Weise ermitteln, daß man zu immer verdünnteren Lösungen übergeht; ändert sich dann $\varDelta\varphi$ nicht mehr, so können wir es gleich $\varDelta_\infty$ setzen. Dies ist jedoch nur bei stark dissoziierten Elektrolyten angängig, bei schwach dissoziierten ist die experimentelle Bestimmung von $\varDelta_\infty$ unmöglich, der Grad der vollständigen Dissoziation wird erst in einer solchen Verdünnung erreicht, daß eine Leitfähigkeitsbestimmung praktisch nicht mehr ausführbar ist. Für fast sämtliche organische Säuren und Basen würden wir auf diese Art $\varDelta_\infty$ nicht erhalten können, und gerade für diese Stoffe ist die Berechnung der Konstanten von Wichtigkeit.

Glücklicherweise zeigt sich nun, daß die Alkalisalze der Säuren, sowie die halogenwasserstoffsauren Salze der starken und schwachen Basen sämtlich stark dissoziiert sind, sodaß für sie $\varDelta_\infty$ bestimmt werden kann. $\varDelta_\infty$ stellt sich aber dar als die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Metall- bezw. der Halogen-Ionen sind uns bekannt, demnach erfahren wir durch Subtraktion derselben von $\varDelta_\infty$ die Wanderungsgeschwindigkeiten des Säure- bezw. des Basisions. Damit bekommen wir jedoch auch sofort $\varDelta_\infty$ für die Säure bezw. die Basis. Denn dies $\varDelta_\infty$ ist ja gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des

Wasserstoffions und des Säureions, bezw. des Hydroxylions und des Basisions; die des Wasserstoffs- und des Hydroxylions sind uns von früher her bekannt, die des Säure- und Basisions haben wir soeben ermittelt.

Übrigens braucht man bei der Rechnung gar nicht zu den einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten überzugehen: die Differenz der Endleitfähigkeiten von z. B. HCl und $NaCl$, die nach den neuesten Bestimmungen bei 18° (395,5 — 108,9) = 286,6, und bei 25° (440,7 — 126,6) = 314,1 beträgt, gibt zur Endleitfähigkeit des untersuchten Natriumsalzes addiert die Endleitfähigkeit der zu letzterem gehörigen Säure.

Bei der Untersuchung einer großen Anzahl schwach dissociierter Säuren und Basen bei sehr verschiedener Verdünnung hat sich in der Tat eine von der Verdünnung unabhängige Konstante ergeben. So wurde für acht verschiedene Lösungen von Essigsäure, deren Konzentration $^1/_8$, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$ . . . $^1/_{1024}$ n. war, als Wert für die Konstante c multipliziert mit 10^5 gefunden: 0.00180, 0.00179, 0.00182, 0.00179, 0.00179, 0.00180, 0.00180, 0.00177.

Auf die spezielle Bedeutung der Konstanten näher einzugehen, ist hier nicht der Platz, das gehört in das Kapitel der chemischen Statik. Erwähnt mag hier nur werden, daß die Reihenfolge der Konstanten die Reihenfolge der Dissoziation angibt, die Lösungen von gleichem Äquivalentgehalt zeigen; Proportionalität waltet jedoch nicht ob, was schon daraus ersichtlich wird, daß bei immer weiter fortschreitender Verdünnung die Dissoziationsgrade einander schließlich immer näher kommen. Dagegen wollen wir einige aus dem Vorhandensein der Konstanten sich ergebende Folgerungen ziehen, die schon vor Aufstellung der Dissoziationstheorie von **Ostwald** (l. c.) empirisch festgestellt waren.

1. Bei stetigem Wachsen von φ muß in dem Ausdruck

$$\frac{\Lambda\varphi^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda\varphi)} = \varphi \cdot c$$

die linke Seite ebenfalls unendlich werden. Da $\Lambda\varphi$ und Λ_∞ stets einen endlichen Wert behalten, so kann das nur geschehen, indem $\Lambda_\infty = \Lambda\varphi$ wird, d. h. die äquivalente Leitfähigkeit erreicht schließlich den Wert Λ_∞.

2. Bei wenig dissoziierten und daher schlecht leitenden binären Elektrolyten, bei denen $\Lambda\varphi$ gegen Λ_∞ sehr klein ist,

wird die Größe des Ausdruckes $\Lambda_\infty - \Lambda\varphi$ bei fortschreitender Verdünnung nur in sehr geringem Maße geändert, sodaß sie als konstant betrachtet werden kann. Es ergibt sich dann:

$$\frac{\Lambda\varphi^2}{\varphi} = \text{konstant},$$

d. h. die äquivalente Leitfähigkeit wächst mit steigender Verdünnung so, daß ihr Quadrat proportional dem Volum, oder sie selbst proportional der Quadratwurzel aus dem Volum zunimmt.

3. Geben wir der Dissoziationsformel die ursprüngliche Gestalt

$$\frac{x^2}{(1-x)\varphi} = c;$$

so ist für gering dissoziierte Stoffe $1-x$ von eins wenig schieden und daher

$$\frac{x^2}{\varphi} = c.$$

4. Für zwei (oder mehrere) schwache Elektrolyte gilt nach dem eben Dargelegten bei gleichem φ die Beziehung:

$$\frac{\Lambda'\varphi^2}{\Lambda''\varphi^2} = \text{konstant, und}$$

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{c'}{c''},$$

wo $\Lambda'\varphi$, x_1, c', bezw. $\Lambda''\varphi$, x_2, c'' die äquivalente Leitfähigkeit, den Dissoziationsgrad und die Dissoziationskonstante bedeuten. $\Lambda\varphi$ ist $= x \cdot \Lambda_\infty$; für Elektrolyte, deren Grenzleitfähigkeiten gleich sind, was praktisch z. B. für viele Säuren zutrifft, weil die Wanderungsgeschwindigkeit des allen gemeinsamen Wasserstoffions einen sehr hohen Wert hat, folgt daraus, daß

$$\frac{\Lambda'\varphi^2}{\Lambda''\varphi^2} = \frac{c'}{c''} \text{ wird.}$$

Die Quadrate der äquivalenten Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte stehen bei gleicher Verdünnung im Verhältnis der Dissoziationskonstanten.

5. Für sehr starke Elektrolyte wird in der Formel

$$\frac{\Lambda\varphi^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda\varphi)\varphi} = c$$

$\Lambda\varphi$ bei wachsender Verdünnung angenähert als konstant zu betrachten sein, Λ_∞ ist eo ipso konstant, demnach ist

$$\frac{1}{(\Lambda_\infty - \Lambda\varphi)\,\varphi} = \text{konstant.}$$

Die Differenz der Grenzleitfähigkeit und der äquivalenten Leitfähigkeit multipliziert mit dem jeweiligen Volum gibt einen konstanten Wert.

6. Die Gleichung

$$\frac{x^2}{(1 - x)\,\varphi} = c$$

ergibt für starke Elektrolyte, da x^2 angenähert gleich eins gesetzt werden kann:

$$\frac{1}{(1 - x)\,\varphi} = c.$$

Der nicht dissoziierte Anteil multipliziert mit dem jeweiligen Volum ist gleich dem reziproken Wert der Dissoziationskonstanten. Man ersieht daraus, daß, wenn der nicht dissoziierte Anteil bei $\varphi = 50\,000$ *ccm* 1% ausmacht, er bei $\varphi = 100\,000$ *ccm* auf $^1/_2$% zurückgeht.

7. Vergleicht man wiederum zwei (oder mehrere) starke Elektrolyte bei gleicher Verdünnung, so ist

$$\frac{\Lambda'_\infty - \Lambda'\varphi}{\Lambda''_\infty - \Lambda''\varphi} = \text{konstant, und}$$

$$\frac{(1 - x')}{(1 - x'')} = \frac{c''}{c'};$$

letzteres lautet in Worten: Die nicht dissoziierten Anteile verschiedener Elektrolyte stehen bei gleichen Verdünnungen im umgekehrten Verhältnisse der Dissoziationskonstanten. Sind die verschiedenen Endleitfähigkeiten nahezu gleich, so gilt angenähert:

$$\frac{\Lambda'_\infty - \Lambda'\varphi}{\Lambda''_\infty - \Lambda''\varphi} = \frac{c''}{c'}.$$

Die Differenzen zwischen den Grenzleitfähigkeiten und den äquivalenten Leitfähigkeiten stehen bei gleichen Verdünnungen im umgekehrten Verhältnis der Dissoziationskonstanten.

8. Endlich läßt sich für sämtliche Elektrolyte noch folgende Gesetzmäßigkeit ableiten. Haben zwei Elektrolyte gleichen

Dissoziationsgrad, so wird in dem Ausdruck $\frac{x^2}{1-x} = \varphi \cdot c$ die linke Seite bei beiden gleich, es müssen demnach auch die rechten Seiten gleich werden $\varphi' \cdot c' = \varphi'' \cdot c''$ oder $\frac{\varphi'}{\varphi''} = \frac{c''}{c'}$.

Die Verdünnungen, bei denen verschiedene Elektrolyte gleichen Dissoziationsgrad (und auch häufig angenähert gleiche äquivalente Leitfähigkeit) besitzen, stehen in einem konstanten Verhältnis und zwar im umgekehrten der Dissoziationskonstanten.

Von den vorstehenden Vereinfachungen kann man häufig vorteilhaft Gebrauch machen.

Beziehungen zwischen Dissoziationskonstanten und chemischer Konstitution. Zwischen der Größe der Konstanten und der chemischen Konstitution der Stoffe haben sich besondere Beziehungen bei den Säuren ergeben, die ich an einigen Beispielen erläutern will. Die Konstanten ($K = c \cdot 10^5$) der Essigsäure und der drei Chloressigsäuren sind bei 25°:

Essigsäure	0,00180
Monochloressigsäure	0,155
Dichloressigsäure	5,14
Trichloressigsäure	121.

Bei dem Ersatz von Wasserstoff durch Chlor findet bei Säuren stets eine Erhöhung der Konstanten statt, und zwar vergrößert der Eintritt des ersten Chloratoms die Konstante um das 86fache, der des zweiten um das 33,2fache und der des dritten um das 23,5fache. Daraus ist zu schließen, daß die Wirkung beim Eintritt von Chlor z. B. in die Essigsäure und in die Monochloressigsäure nicht gleich ist, was ja auch begreiflich erscheint, da im zweiten Fall bereits ein Chloratom in der Verbindung vorhanden ist. Eine Steigerung der Konstanten ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Dissoziationsgrades, also des »Säurecharakters«, dem Eintritt des Chlors müssen demnach Einflüsse in dieser Richtung zugeschrieben werden. Ähnlich wie Chlor wirken andere sogenannte negative Radikale wie Brom, Cyan, Rhodan, Hydroxyl u. s. w.

α- und *β*-Verbindungen geben verschiedene Konstanten, woraus die konstitutive Eigenschaft der Dissoziationskonstanten besonders ersichtlich wird. Gleiches gilt für die isomeren Benzolderivate:

Benzoesäure C_6H_5COOH	0,0060
o-Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)COOH$ . .	0,102
m-Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)COOH$ . .	0,0087
p-Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)COOH$ . .	0,00286.

An diesem Beispiel soll auch ausgeführt werden, wie man die Kenntnis der Konstanten zu chemischen Konstitutionsbestimmungen verwerten kann. Durch Eintritt des Hydroxyls in die Orthostellung zum Carboxyl ist der Wert der Konstanten der Benzoesäure um den 17fachen Betrag gesteigert worden, durch Eintritt des Hydroxyls in die Metastellung ist die Konstante nur unwesentlich erhöht und durch Eintritt in die Parastellung ist sogar eine Schwächung herbeigeführt worden. Gehen wir nun von der Ortho-Oxybenzoesäure als Stammsubstanz aus und führen in sie Hydroxyle in verschiedene Stellungen ein, so können wir annehmen, daß wir hier zwar nicht dieselben, aber doch ähnliche Verhältnisse antreffen werden wie bei der Benzoesäure. Und dies ist auch, wie folgende Tabelle lehrt, der Fall.

Ortho-Oxybenzoesäure (Salicylsäure) . . .	0,102
Oxysalicylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,3) . .	0,114
Oxysalicylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,5) . .	0,108
β-Resorcylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,4) . .	0,052
α-Resorcylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ (2,6) . .	5,0.

In der Säure 2,3 ebenso wie in der 2,5 ist das neue Hydroxyl in der Metastellung zum Carboxyl befindlich, demgemäß ist hier eine nur geringe Erhöhung der Konstanten zu erwarten, was mit dem Befund übereinstimmt. Bei der Säure 2,4 ist das Hydroxyl in die Parastellung getreten, womit die geringer gewordene Konstante übereinstimmt. In der Säure 2,6 endlich hat auch das zweite Hydroxyl die Orthostellung zum Carboxyl, demgemäß hat hier eine sehr starke Vergrößerung der Konstanten, etwa auf das 50fache, stattgefunden.

Interessante Beziehungen sind ferner bei der stufenweisen Dissoziation zweibasischer organischer Säuren gefunden worden. Aus der Tatsache, daß die für binäre Elektrolyte abgeleitete Dissoziationsformel auch für schwache zweibasische Säuren giltig ist, folgt, daß bei ihnen die Dissoziation sich zuerst nach folgendem Schema vollzieht: $H_2R = H^{\cdot} + HR'$. Erst bei stärkeren Säuren tritt eine weitere Spaltung des einwertigen negativen Ions ein: $HR' = H^{\cdot} + R''$; in diesen Fällen versagt

natürlich obige Formel. Es machen sich hierbei auffallende Unterschiede geltend: während bei einigen Säuren die zweite Dissoziation erst eintritt, wenn die erste nahezu vollständig geworden ist, tritt sie bei anderen schon ein, wenn nur ca. 50% Dissoziation nach dem ersten Schema vorhanden ist. Schon in der Titrierbarkeit der Säuren mit einem Indikator gibt sich dies zu erkennen; schweflige Säure zeigt z. B. keinen scharfen Umschlag mit Lackmustinktur, da die zweite Dissoziation zu schwach ist, während die in Bezug auf die erste Dissoziation viel schwächere Bernsteinsäure sich gut titrieren läßt.

Zwischen den Dissoziationskonstanten für den ersten Vorgang (Dissoziationskonstante K der freien Säure) und der Dissoziationskonstanten für den zweiten Vorgang, welch letztere an den sauren Na˙-Salzen, bei denen die erste Dissoziation stets nahezu völlig ist, auf übrigens ziemlich komplizierte Weise gemessen wird (Dissoziationskonstante s des sauren Salzes), besteht nun ein Zusammenhang, den Smith[1]), gestützt auf die Arbeiten von Ostwald und Noyes und eigene Versuche, folgendermaßen ausspricht:

1. Das erste Wasserstoffatom ist um so stärker und das zweite Wasserstoffatom ist um so schwächer, je näher die beiden Carboxylgruppen aneinander sind, und umgekehrt.

Zur Illustration dieses Satzes seien nachstehende Worte von Ostwald angeführt, der sich die elektrische Ladung des Säureions am Hydroxylsauerstoff des Carboxyls lokalisiert denkt:

»Im Falle der zweibasischen Säuren wirkt bei den Carbonsäuren das eine Carboxyl zunächst (bei der Dissoziation des ersten H-Atoms) negativ machend und begünstigt am anderen die Ionenbildung und zwar geschieht dies um so kräftiger, je näher sich die beiden Carboxyle stehen. Denken wir uns die erste Stufe der Dissoziation, die Spaltung des Komplexes H_2R in H˙ und HR′ erreicht, so wird die zweite Stufe, die Spaltung des Komplexes HR′ in H˙ und R″ im allgemeinen viel schwerer erfolgen als die der ersten Stufe, da das bereits negativ geladene Gebilde HR′ noch eine zweite negative Ladung von gleichem Betrage auf sich nehmen muß, während doch die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 144. 1898.

negativen Ladungen sich abstoßen. — Zweitens wird es aber von der gegenseitigen Entfernung der beiden Ladungen abhängen, wie leicht die zweite Spaltung erfolgt: Je näher am zweiwertigen Ion sich die Ladungen liegen, um so geringere Tendenz wird somit das zweite H-Atom haben, sich abzuspalten, und umgekehrt.«

Das Verhalten der Fumar- und Maleïnsäure z. B. entspricht dieser Hypothese und obigem Satz vollkommen.

	Maleïnsäure		Fumarsäure	
	H—C—COOH ‖ H—C—COOH		H—C—COOH ‖ HOOC—C—H	
v	x	K	x	K
128	68,5	1,16	29,3	0,095
256	78,8	1,14	39,0	0,097
512	87,1	1,15	50,3	0,099
1024	92,8	1,17	63,9	0,110
2048	98,2	—	78,5	0,140

v = Anzahl Liter, in denen ein Grammol gelöst ist,
x = H-Dissoziation in %, die Säuren als einbasisch betrachtet,
$K = c \cdot 10^5$.

Infolge der großen Nähe der Carboxyle ist K für die Maleïnsäure erheblich größer als für die Fumarsäure. Dagegen erfolgt umgekehrt die Abspaltung des zweiten H-Atoms bei der Maleïnsäure erst ganz spät, während sie bei der Fumarsäure bereits bei ca. 50% Dissoziation eintritt, was aus dem Anwachsen der Konstanten ersichtlich wird. Analoges zeigt sich bei den sauren Salzen für die zweite H-Dissoziation: sie beträgt bei $v = 64$ für das Maleïnat 0,39%, für das Fumarat 0,85%.

2a. Das zweite Wasserstoffatom aller substituierter Säuren ist schwächer als das der Muttersubstanz, nur Hydroxyl vermag eine Erhöhung hervorzubringen.

So hat in Methyl- und Äthylbernsteinsäure das zweite H-Atom eine geringere Dissoziation als in Bernsteinsäure, dagegen in Weinsäure und Apfelsäure eine höhere.

2b. Die Dissoziationskonstante (s) des zweiten Wasserstoffatoms einer substituierten Säure ist um so kleiner, je größer die Dissoziationskonstante (K) des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluß der

Substituenten auf die Dissoziation der beiden Wasserstoffatome äußert sich im umgekehrten Sinne.

Während z. B. *K* von der Bernsteinsäure zur Methyl- und Äthylbernsteinsäure wächst, wird *s*, wie vorhin ausgeführt, kleiner. Doch gilt letzter Satz nur für analoge substituierte Säuren.

Ohne Zweifel wird in vielen Fällen die Kenntnis der Dissoziationskonstanten des zweiten H-Atoms zur Lösung von Konstitutionsfragen von gleicher Wichtigkeit sein als die der Konstanten des ersten Wasserstoffatoms.

Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Ionen. Außer zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten einer großen Anzahl von hauptsächlich organischen Säuren hat, in der letzten Zeit namentlich, die Leitfähigkeitsmessung dazu gedient, die Wanderungsgeschwindigkeit organischer Anionen und Kationen zu ermitteln. Es ist schon erwähnt worden, daß die Alkalisalze der Säuren und die Chloride oder auch die Nitrate der Basen so stark dissoziiert sind, daß Λ_∞ experimentell bei ihnen zu bestimmen ist. Durch Abzug der bekannten Wanderungsgeschwindigkeit des Metallions bezw. des Halogen- oder des NO_3-Ions kann der gewünschte Wert für das jeweilige andere Ion leicht erhalten werden (s. S. 89). Bei dem stöchiometrischen Vergleich der für die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen gefundenen Zahlen haben sich nun bestimmte Gesetzmäßigkeiten ergeben, von denen wenigstens eine Anzahl hier erwähnt sei. Ich entnehme sie einer zusammenfassenden Arbeit von Bredig[1]).

Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben. Dabei gilt die Regel, daß namhafte Unterschiede nur bei den ersten zwei oder drei Gliedern vorhanden sind; verwandte Elemente, deren Atomgewichte mehr als 35 betragen, wandern nahezu gleich schnell. Zur Veranschaulichung mögen folgende Daten (bei 18°; s. S. 81) dienen:

Fl'	46,6	Li˙	33,4
Cl'	65,4	Na˙	43,5
Br'	67,6	K˙	64,7
J'	66,4	Rb˙	67,6
		Cs˙	68,2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 191. 1894.

Für zusammengesetzte Ionen ergab sich folgendes:

Isomere Ionen wandern gleich schnell, z. B.[1])

Buttersäureion . .	30,7	Propylammoniumion . .	40,1
Isobuttersäureion .	30,9	Isopropylammoniumion .	40,0
Zimmtsäureion . .	27,3	Chinolinmethyliumion . .	36,5
Atropasäureion . .	27,1	Isochinolinmethyliumion .	36,6

Die gleiche Änderung in der Zusammensetzung analoger Ionen ruft stets eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit in demselben Sinne bei verschiedenen Ionen hervor, deren Betrag d aber nicht mit abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit konstant bleibt, sondern kleiner wird. Daher strebt die Wanderungsgeschwindigkeit sehr komplizierter Ionen mit zunehmender Atomzahl einem gemeinsamen Grenzwerte zu, der für einwertige Anionen und Kationen ungefähr bei 17 bis 20 reziproken Siemenseinheiten liegt, z. B.:

		d für
Ammoniumion NH_4	70,4	$+ CH_2$
Dimethylammoniumion C_2H_8N	50,1	$-2 \cdot 10{,}2$
Diäthylammoniumion $C_4H_{12}N$	36,1	$-2 \cdot 7{,}0$
Dipropylammoniumion $C_6H_{16}N$	30,4	$-2 \cdot 2{,}9$
Dibutylammoniumion $C_8H_{20}N$	26,9	$-2 \cdot 1{,}8$
Diisoamylammoniumion $C_{10}H_{24}N$ . . .	24,2	$-2 \cdot 1{,}4$.

In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Wertigkeit verlangsamt:

die Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom;

der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod u. s. w.

Im allgemeinen wandern zusammengesetztere Ionen langsamer als einfachere. Daher wandert auch das polymere Ion langsamer als das einfache.

Das additive Schema verdecken oft recht erhebliche konstitutive Einflüsse, denn:

Metamere Ionen wandern sehr oft nicht gleich schnell infolge konstitutiver Verschiedenheiten, und zwar wächst im allgemeinen die Wanderungsgeschwindigkeit bei den organischen Kationen trotz gleicher Zusammensetzung mit steigender Symmetrie, z. B. steigt die Wanderungsgeschwindigkeit bei metameren

---

[1]) Die folgenden Zahlen sind unverändert der Abhandlung von Bredig entnommen und stellen reziproke Siemenseinheiten dar; $t = 25^{0}$.

Kationen, wenn man von primären zu sekundären und weiterhin zu tertiären und quartären übergeht:

Primäre Base:	Xylidinion	$C_8 H_{12} N$	30,0
Sekundäre Base:	Äthylanilinion	$C_8 H_{12} N$	30,5
Tertiäre Basen:	Dimethylanilinion	$C_8 H_{12} N$	33,8
	Kollidinion		34,8
Quartäre Basen:	Pikolinäthyliumion	$C_8 H_{12} N$	35,1
	Lutidinmethyliumion		35,2.

Daher wird die Additivität häufig und besonders bei Kationen gestört durch die entgegengesetzten Einflüsse einer solchen Konstitutionsverschiedenheit, ja es kann sogar der Sinn einer additiven Änderung durch Überkompensation direkt umgekehrt werden, z. B.:

Triäthylammoniumion	$NC_6 H_{16}$	32,6
Methyltriäthylammoniumion	$NC_7 H_{18}$	34,4.

Trotz des Zuwachses um CH_2 tritt keine Verlangsamung, sondern sogar eine Beschleunigung ein.

Absolute Ionengeschwindigkeiten. Wir sind nach dem Vorgang von F. Kohlrausch imstande, die Geschwindigkeiten in $\frac{cm}{sec}$ zu berechnen, mit denen sich die einzelnen Ionen unter dem Einfluß eines bestimmten Potentialabfalles in wässeriger Lösung bewegen. Denken wir uns der Einfachheit halber wiederum zwei Platinelektroden mit 1 *cm* Abstand und zwischen ihnen je ein Grammmol positiver und negativer Ionen. Der Potentialabfall von einer zur anderen Elektrode betrage 1 Volt. Würde unter diesen Umständen in der Zeiteinheit gerade die Elektrizitätsmenge $^1/_2$ F durch den Querschnitt gehen, so würden bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit das positive und negative Ion des Elektrolyts $^1/_4$ *cm* in der Zeiteinheit zurücklegen, also die Geschwindigkeit $^1/_4$ besitzen. Denn das Hindurchgehen von $^1/_2$ *F* durch den Querschnitt bedeutet, daß an jeder Elektrode je ein halbes Grammäquivalent Ionen ausgeschieden ist. Durch jeden Querschnitt muß auch insgesamt ein halbes Grammäquivalent Ionen gegangen sein, demnach hier je $^1/_4$ Grammäquivalent positiver und negativer Ionen. Es muß also je $^1/_4$ Grammäquivalent Ionen an die Elektroden geführt sein, mit anderen Worten, das Ion, das vor Beginn der Elektrolyse $^1/_4$ *cm* von der Elektrode entfernt war, muß noch gerade diese Strecke haben zurücklegen können, und dies gibt mir die gesuchte Ge-

schwindigkeit.[1]) Die positiven und negativen Ionen zusammen legen die Strecke von $^1/_2$ *cm* in der Zeiteinheit zurück.

Die in der Zeiteinheit hindurchgegangene Elektrizitätsmenge, d. i. die Stromstärke J in Ampère, gibt dividiert durch F (= 96580) unter den eben geschilderten Verhältnissen also die Geschwindigkeit in $\frac{cm}{sec}$, mit der sich die Ionen bewegen; wäre F in der Zeiteinheit hindurchgegangen, so hätten die Ionen zusammen offenbar die Strecke von 1 *cm* zurückgelegt. Die Stromstärke ist nun $= \frac{\text{Potentialabfall}}{\text{Widerstand}}$, ferner ist $\frac{1}{\text{Widerstand}} = \text{Leitfähigkeit}$, demnach, da der Potentialabfall = 1 Volt, ist J = Leitfähigkeit in reziproken Ohm. Die Leitfähigkeit ist in diesem Fall die äquivalente Leitfähigkeit Λ, sodaß $\frac{\Lambda}{96\,580}$ die Geschwindigkeit ergibt. Haben die beiden Ionen verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten, so teilen sie sich in die Gesamtgeschwindigkeit im Verhältnis jener. Chlorkalium hat bei 18° in ∞ verdünnter wässeriger Lösung die äquivalente Leitfähigkeit 130,0 (in reziproken Ohm), demnach ist die Gesamtgeschwindigkeit der Ionen $= \frac{130{,}0}{96\,580} = 0{,}001\,346$; sie nehmen im Verhältnis von 64,6 : 65,4 hieran teil. Das Kaliumion legt demnach unter dem Potentialabfall von 1 Volt pro *cm* in der Sekunde 0,000669, das Chlorion 0,000677 *cm* in einer ∞ verdünnten Lösung zurück.

Nach den neuesten Werten für die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten (siehe Seite 81) berechnen sich folgende absolute Wanderungsgeschwindigkeiten U_∞ und V_∞ für unendliche Verdünnung in wässeriger Lösung bei 18°:

U_K . . . . = 0,000669 *cm*
U_{NH_4} . . . . = 0,000667 »
U_{Na} . . . . = 0,000450 »

[1]) Es erscheint auf den ersten Blick unmöglich, daß, während nur $^1/_4$ Grammäquivalent Ionen durch Wanderung an die Elektrode herankommt, ein halbes ausgeschieden werden soll. Und doch kann man sich vorstellen, daß unter bestimmten Verhältnissen, auch wenn kein Überschuß von den betreffenden Ionen an der Elektrode vorhanden ist, das Wasser die fehlenden positiven und negativen Ionen liefert. Die nähere Erörterung dieser Verhältnisse muß den späteren Abschnitten vorbehalten bleiben.

U_{Li} . . . . = 0,000346 *cm*
U_{Ag} . . . . = 0,000559 »
U_{H} . . . . = 0,003415 »
V_{Cl} . . . . = 0,000677 »
V_{NO_3} . . . . = 0,000640 »
V_{ClO_3} . . . . = 0,000570 »
V_{OH} . . . . = 0,001802 »

In ncht völlig dissozierten Lösungen sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen geringer. Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist nach obigen Auseinandersetzungen gleich $\frac{\Lambda \varphi}{96580}$, wo $\Lambda \varphi$ die betreffende äquivalente Leitfähigkeit der Lösung bedeutet. Es ist eben nur noch ein Teil des Elektrolyten an der Wanderung beteiligt, und dementsprechend die auf ein Grammmol bezogene Wanderungsgeschwindigkeit verringert. Für die einzelnen Ionen gilt, bei genügender Verdünnung, die Beziehung $U = a\, U_\infty$ und $V = a\, V_\infty$, wo U und V die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in der Lösung vom Dissoziationsgrad a bedeuten.

Interessant ist es, daß diese Berechnungen einer direkten experimentellen Prüfung zugänglich sind, die nach dem Vorgange von Lodge sorgfältig von Whetham, Masson und später von Abegg-Steele[1]) ausgeführt worden ist und eine glänzende Bestätigung geliefert hat. Ersterer hatte schon durch vorläufige Versuche, indem er eine mit Phenolphtaleïn-Natrium versetzte Chlornatriumlösung in verdünnter Gallerte verwandte, sie mit Säurelösung in Berührung brachte und die durch das Hindurchleiten des Stromes bewirkte fortschreitende Entfärbung des Indikators beobachtete, die Geschwindigkeit des Wasserstoffions (das eben die Entfärbung bewirkte) beobachtet, die Resultate jedoch nicht richtig gedeutet. Whetham verbesserte die Methode und bestimmte die Geschwindigkeit des komplexen Kupferions in ammoniakalischer Lösung, des Chlor- und Bichromations (Cr_2O_7). Er verfuhr in der Weise, daß er in einer Röhre zwei Lösungen von gleichem spezifischen Widerstand z. B. eine verdünnte Kaliumbichromat- und eine entsprechende Kaliumkarbonatlösung übereinanderschichtete (die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 220. 1893; **29**, 501. 1899; Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 618. 1901. Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 699 u. 737. 1902.

dichtere nach unten), und konnte aus der beobachteten Geschwindigkeit, mit der sich die Farbgrenze verschob, unter Berücksichtigung des Potentialabfalles pro *cm* in der Lösung die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des gefärbten Ions experimentell ermitteln.

Abegg-Steele zeigten, daß die Methode auch für völlig farblose Lösungen anwendbar gemacht werden kann, da die verschiedene optische Dichte schon genügt, um die Grenzen erkennbar zu machen. Sie bestimmten die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Ionen bei verschiedenen Konzentrationen des benutzten Elektrolyten und fanden in Übereinstimmung mit der Theorie, daß sie mit steigender Verdünnung immer mehr anwuchsen und sich den für unendliche Verdünnung berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten näherten.

Elektrolytischer Reibungswiderstand. Nach Berechnung der absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten können wir jetzt auch leicht die Reibungswiderstände finden oder die Kräfte, welche auf die Ionen wirken müssen, um ihnen in wässeriger Lösung die Geschwindigkeit $1 \frac{cm}{\text{sec}}$ zu verleihen.[1] Nennen wir diese Kraft für 1 Grammäquivalent einer bestimmten Ionenart Kr, so ist die Kraft, unter deren Einfluß sich das Grammäquivalent mit der Geschwindigkeit U bewegt, $Kr \cdot U$ und die mechanische Arbeit, die in der Sekunde aufgewandt werden muß, = Kraft $\times$ Strecke $= Kr \cdot U \times U$, weil U ja der in einer Sekunde zurückgelegte Weg ist. Die elektrische Arbeit ist nach dem vorigen Kapitel = 1 Volt $\times$ 96580 U Ampèresekunde = 985100 U $kg \cdot cm$. Demnach $Kr \cdot U \times U = 985100\ U$ und

$$Kr = \frac{985100}{U}$$

oder auf 1 Gramm des Ions bezogen, wenn A das Äquivalentgewicht ist

$$Kr_1 = \frac{985100}{U \cdot A}.$$

Für Wasserstoff in völlig dissozierter Lösung erhalten wir z. B. $Kr = 288 \cdot 10^6\ kg$, eine ungeheure Kraft also, die aber mit den Ergebnissen anderer Berechnungen im Einklang ist und durch die große Zerteilung eines Grammions Wasserstoff erklärt wird. Planck hat berechnet, daß ein Grammatom aus

[1]) Wied. Ann. 50, 385. 1893.

$0{,}617 \cdot 10^{24}$ Atomen besteht; 1 Wasserstoffatom besitzt demnach die Masse von $1{,}62 \cdot 10^{-24}$ *g* und die Ladung von $15{,}63 \cdot 10^{-20}$ Coulomb, eine Größe, die als das Elementarquantum der Elektrizität bezeichnet wird.

Einzelne empirische Regeln. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz $\frac{\Lambda\varphi^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda\varphi)\varphi} = c$ ist natürlich nur für binäre Elektrolyte gültig. Aus der schon früher erwähnten Tatsache, daß sich auch die schwächeren zwei- und mehrbasischen Säuren ihm fügen, folgt, daß diese zuerst nur ein Wasserstoffion abspalten, während die übrigen Wasserstoffatome am einwertigen negativen Ion bleiben. Erst später erfolgt dann weitere Wasserstoffionbildung, indem zugleich das negative Radikal seine Wertigkeit erhöht. Versuche, für ternäre Elektrolyte eine Dissoziationskonstante zu bestimmen, sind noch nicht gemacht worden; auch würden diese voraussichtlich, wie das Folgende lehrt, nicht großen Erfolg haben.

Für starke binäre Elektrolyte, die Neutralsalze, die Mineralsäuren und die anorganischen Basen, hat sich nämlich obiges Gesetz auch in verdünnten Lösungen als nicht giltig erwiesen. Man muß annehmen, daß die einfachen nach van't Hoff für die verdünnten Lösungen giltigen Gesetzmäßigkeiten, deren Giltigkeit obige Formel voraussetzt, bei Gegenwart verhältnismäßig vieler Ionen schon bei Verdünnungen anfangen zu versagen, bei denen sie in anderen Fällen noch exakt gelten.[1]) Jedenfalls sind die früher aus der Dissoziationsformel für starke Elektrolyte abgeleiteten Beziehungen nur als zur ersten Orientierung geeignet zu betrachten.

Von Rudolphi und van't Hoff sind empirisch Formeln aufgestellt worden, nach denen sich in vielen Fällen annähernd Konstanten berechnen lassen.

Van't Hoffs Formel lautet:[2])

$$\frac{\left(\frac{\Lambda\varphi}{\Lambda_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\Lambda\varphi}{\Lambda_\infty}\right)^2 \varphi} = \text{konst.}$$

---

[1]) Siehe z. B. Jahrbuch d. Elektrochemie 8, 102 u. f. 1902.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 300. 1895.

Für die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit der Neutralsalze mit der Verdünnung ist von Ostwald eine empirische Regel gefunden worden, mit deren Hilfe man die Basizität einer Säure, und sodann auch den Grenzwert $\varLambda_\infty$ berechnen kann, was für solche Salze, die etwa bei zu großer Verdünnung hydrolytische Spaltung erleiden, wünschenswert ist.[1] Es hat sich gezeigt, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Natriumsalze aller einbasischen Säuren von φ (Volum in *ccm*) $= 32000$ bis $\varphi = 1024000$ um rund 10 Einheiten,[2] die der zweibasischen um rund 20, die der dreibasischen um rund 30 usw. zunimmt. Bezeichnet man diese Zunahme mit $\triangle$ und mit n die Wertigkeit der Säure, so ist $n = \frac{\triangle}{10}$. Folgende Werte für $\triangle$ wurden gefunden:

	$\triangle$
Nikotinsaures Natrium	$10{,}4 = 1 \cdot 10{,}4$
Chinolinsaures Natrium	$19{,}8 = 2 \cdot 9{,}9$
Pyridintrikarbonsaures Natrium . . .	$31{,}0 = 3 \cdot 10{,}3$
Pyridintetrakarbonsaures Natrium . .	$40{,}4 = 4 \cdot 10{,}1$
Pyridinpentakarbonsaures Natrium . .	$50{,}1 = 5 \cdot 10{,}0$.

Anderseits kann man bei bekannter Basizität aus der Größe obiger Differenz schließen, ob schon in dem untersuchten Gebiet Hydrolyse vorliegt. Haben wir es z. B. mit dem Salz einer schwachen Säure zu tun, wie Cyankalium, so treten bei steigender Verdünnung die CN-Ionen mit den H-Ionen des Wassers (siehe nächstes Kapitel) immer mehr zu nicht dissoziierter HCN zusammen, und an Stelle der CN-Ionen treten die ebenfalls aus dem Wasser stammenden OH-Ionen. Der schließliche Erfolg der Verdünnung ist also der, daß die Lösung nicht an CN-, sondern an OH-Ionen zunimmt, und infolge der größeren Wanderungsgeschwindigkeit der letzteren ihre Leitfähigkeit stärker als unter normalen Umständen wächst. Haben wir es mit dem Salz einer schwachen Basis und einer starken Säure zu tun, so verläuft der Vorgang analog, nur daß an Stelle der positiven Metallionen unter Bildung von nicht dissoziierter Basis die schnell wandernden H-Ionen treten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 109 u. 529. 1887; 2, 901. 1888.

[2]) Auch die Zahlen auf S. 104 u. 105 bedeuten reziproke Siemenseinheiten.

Ferner hat sich in weitem Umfange für die stark dissoziierten Neutralsalze folgende Beziehung als giltig erwiesen, wenn Λ_φ nicht mehr weit von Λ_∞ entfernt ist:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_\varphi = n_1 \cdot n_2 \cdot C_\varphi$$

$$\Lambda_\infty = n_1 \cdot n_2 \cdot C_\varphi + \Lambda_\varphi.$$

n_1 und n_2 bedeuten die Wertigkeit des Anions bezw. des Kations, C eine allen Elektrolyten gemeinsame und von der Verdünnung abhängige Konstante. Ist C ein für allemal an einem Elektrolyten, dessen Λ_∞ bekannt ist, für verschiedene Verdünnungen bestimmt, so kann für andere Elektrolyte aus der Kenntnis von n_1 und n_2 sowie der äquivalenten Leitfähigkeit bei einer Verdünnung, für die das C bekannt ist, leicht Λ_∞ berechnet werden. Setzt man $n_1 \cdot n_2 \cdot C_\varphi = d_\varphi$, so ist

$$\Lambda_\infty = d_\varphi + \Lambda_\varphi.$$

Folgende von Bredig (l. c.) stammende Tabelle umfaßt die Werte von d_φ (φ in *ccm*) für die in Betracht kommenden Wertigkeitsprodukte und Verdünnungen bei 25°.

Wertigkeit $n_1 \cdot n_2$	d_{64000}	d_{128000}	d_{256000}	d_{512000}	$d_{1024000}$
1	11	8	6	4	3
2	21	16	12	8	6
3	30	23	17	12	8
4	42	31	23	16	10
5	53	39	29	21	13
6	(60)	48	36	25	16

An dieser Stelle sei schließlich erwähnt, daß man für Elektrolyte mit Anionen oder Kationen, die aus vielen Atomen bestehen, zur Berechnung von Λ_∞ auch von der früher angedeuteten Tatsache Gebrauch machen kann, daß ihre Wanderungsgeschwindigkeit hauptsächlich nur noch von der Anzahl der im Komplex enthaltenen Atome abhängt. Weiß man z. B. von einer Säure, daß ihr Anion 18 Atome enthält, so kann man ohne größeren Fehler ihr Λ_∞ gleich dem einer anderen Säure mit 18 Atomen setzen. (Gleiches gilt übrigens für den Temperaturkoëffizienten.)

Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad des Wassers. Wir haben bisher angenommen, daß die in wässerigen Lösungen beobachtete Leitfähigkeit ausschließlich dem gelösten Stoff zu-

zuschreiben ist und das Wasser selbst die Leitfähigkeit Null zeigt. Dies ist nun, streng genommen, nicht der Fall; das Wasser ist ebenfalls, wenn auch zum sehr geringen Teil, in seine beiden Ionen $H^{\cdot}$ und OH' gespalten, und nimmt deswegen ein wenig an der Leitfähigkeit teil. Für die gewöhnlichen Leitfähigkeitsbestimmungen kommt diese Leitfähigkeit des Wassers freilich in keiner Weise in Betracht. Dagegen können die Verunreinigungen des Wassers, Spuren von Salzen, Säuren oder Basen, die nur äußerst schwierig zu entfernen sind, beträchtliche Fehlerquellen bilden, namentlich wenn es sich um die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen handelt, und es ist in solchen Fällen notwendig, die Leitfähigkeit des verwendeten Wassers selbst zu prüfen und eventuell Korrektionen anzubringen.

Was die Größe der Leitfähigkeit des wirklich reinen Wassers anbelangt, so sind von Kohlrausch seit einer Reihe von Jahren Versuche zur Beantwortung dieser Frage angestellt worden. Er hat schließlich für Wasser, das mit peinlichster Sorgfalt gereinigt war, als spezifische Leitfähigkeit (in reziproken Ohm) gefunden:[1])

$$\varkappa \begin{cases} = 0{,}01 \cdot 10^{-6} \text{ bei } 0^0 \\ = 0{,}038 \cdot 10^{-6} \text{ » } 18^0 \\ = 0{,}17 \cdot 10^{-6} \text{ » } 50^0. \end{cases}$$

»1 *mm* dieses Wassers hat bei 0^0 einen Widerstand wie ein vierzig Millionen Kilometer langer Kupferdraht von gleichem Querschnitt, den man also tausendmal um die Erde legen könnte.«

Aus besonderen hier nicht näher zu erörternden Gründen ist es wahrscheinlich, daß dieser experimentell gefundene Wert der tatsächlichen Leitfähigkeit des Wassers nahe kommt.

Auf Grundlage dieses Befundes können wir leicht den Dissoziationsgrad des Wassers ausrechnen. Die Leitfähigkeit eines Wasserwürfels von 1 *cm* Kantenlänge ist, wie obige Tabelle lehrt, bei $18^0 = 0{,}038 \cdot 10^{-6}$ reziproker Ohm. Die Leitfähigkeit von einem Liter dieses Wassers, zwischen Elektroden von 1 *cm* Entfernung gebracht, würde 10^3mal so groß, demnach $= 0{,}038 \cdot 10^{-3}$ sein. Würden in diesem Wasser je 1 Grammäquivalent Wasserstoff- und Hydroxylionen vorhanden sein, so

[1]) Kohlrausch u. Heydweiller, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 317. 1894.

würde seine Leitfähigkeit gleich 504 reziproker Ohm sein. Denn nach unseren früheren Auseinandersetzungen kommt einem Grammäquivalent Wasserstoffionen zwischen zwei 1 *cm* entfernten Elektroden die Leitfähigkeit 330 und einem Grammäquivalent Hydroxylionen die Leitfähigkeit 174 zu. Wäre 504 als Leitfähigkeit gefunden worden, so würde das Wasser in Bezug auf die Wasserstoff- und Hydroxylionen $^1/_1$ normal sein, nun ist $0{,}038 \cdot 10^{-3}$ gefunden, folglich ist die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen $= \frac{0{,}038 \cdot 10^{-3}}{504} = 0{,}75 \cdot 10^{-7}$ normal, d. h. 1 *g* Wasserstoffionen und 17 *g* Hydroxylionen sind in etwa 13 Millionen Liter Wasser enthalten.

Übersättigte Lösungen. Man hat lange Zeit die Vorstellung gehabt, und ganz ist sie bei manchen auch heute noch nicht verschwunden, als ob eine übersättigte Lösung ein besonderes und anderes Verhalten zeigen müßte wie eine gesättigte und ungesättigte Lösung. In der Tat kommt aber den übersättigten Lösungen keine neue Eigenschaft zu. Leitfähigkeitsbestimmungen geben hierüber Aufschluß. Bestimmt man z. B. die Leitfähigkeit der ungesättigten Lösung eines Salzes, das sich bei höherer Temperatur leichter löst, erniedrigt die Temperatur, indem man zu bestimmten Zeiten die Leitfähigkeitsbestimmung wiederholt, und setzt dies fort bis über die Sättigungstemperatur hinaus, so findet man bei der Einzeichnung in ein Koordinatensystem, daß die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur stetig verläuft und bei der Sättigungstemperatur kein Knick vorhanden ist. Letzterer müßte eintreten, wenn eine übersättigte Lösung sich qualitativ von einer »gewöhnlichen« unterschiede.

Temperaturkoëffizient. Die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur erfolgt nach Kohlrausch nahezu linear und läßt sich durch folgenden häufig für weite Gebiete giltigen Ausdruck darstellen: $c = \frac{1}{\varkappa_0} \cdot \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1}$. Hier sind $\varkappa_2$ und $\varkappa_1$ die Leitfähigkeiten bei den Temperaturen t_2 und t_1; c heißt der Temperaturkoëffizient und ist, wie ersichtlich, die Änderung des Leitvermögens pro Grad Temperaturdifferenz, ausgedrückt in Bruchteilen des Leitvermögens $\varkappa_0$ bei einer bestimmten Temperatur. Häufig wählt man 18^0 als diese Temperatur, sodaß dann die Formel lautet: $c = \frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1}$.

Es hat sich für alle bisher genauer untersuchten stark dissoziierten Elektrolyte, die aus einwertigen Ionen bestehen, die Gesetzmäßigkeit gezeigt, daß solche mit kleiner äquivalenter Leitfähigkeit größere, mit größerer Leitfähigkeit kleinere Temperaturkoëffizienten haben, und Kohlrausch[1]) hat daraus die Beziehung abgeleitet, daß der Temperaturkoëffizient einwertiger Ionen eine Funktion ihrer Beweglichkeit ist (d. h. die schneller wandernden einen kleineren, die langsamer wandernden einen größeren Temperaturkoëffizienten haben). Daraus folgt, daß das Verhältnis der Ionenbeweglichkeit sich mit wachsender Temperatur der Eins nähert, in Übereinstimmung mit der auf S. 65 gemachten Angabe, daß die Überführungszahl mit steigender Temperatur 0,5 näherrückt.

Was nun die Größe des Temperaturkoëffizienten anlangt, so beträgt er in mittlerer Temperatur bei verdünnten Salzlösungen etwa 0,020—0,023, bei Säuren 0,009—0,016, bei Ätzalkalien 0,019—0,020. Es ändert sich also die Leitfähigkeit hier bei einer Temperaturdifferenz von 1° um ca. 1 — 2,5%, woraus die Wichtigkeit der Temperaturkonstanz bei Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht.

Bei Steigerung der Konzentration pflegt der Temperaturkoëffizient zuerst ein wenig ab- und dann zuzunehmen.

Stellt man sich vor, daß die Ionen bei der Fortbewegung durch das Wasser einen gewissen Reibungswiderstand zu überwinden haben, so wird die Tatsache verständlich, daß zwischen der Änderung der inneren Reibung und der der Leitfähigkeit vieler Lösungen mit der Temperatur ein gewisser Parallelismus besteht; Proportionalität herrscht jedoch nicht.

Was endlich das Vorzeichen des Temperaturkoëffizienten anlangt, so ist bemerkenswert, daß, im Gegensatz zu den Leitern erster Klasse, meistens positive, selten negative Werte vorkommen, d. h. die Leitfähigkeit nur selten mit steigender Temperatur abnimmt. Die Leitfähigkeit einer Lösung ist abhängig von der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und ihrer Anzahl. Die Wanderungsgeschwindigkeit ihrerseits hängt von der Größe des Reibungswiderstandes ab, den die Ionen durch das Wasser erfahren. Da die innere Reibung des Wassers mit

[1]) Sitzungsbericht der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften. Physik-Mathem. Kl. 26, 572. 1902.

steigender Temperatur geringer wird, so kann man annehmen, daß auch die Reibung der Ionen sich vermindert und besonders für Salzlösungen, für die eine Änderung der Dissoziation infolge ihres hohen Dissoziationsgrades nur noch wenig merklich eintreten kann, erfolgt auch, wie oben angedeutet, ein paralleles Steigen der Leitfähigkeit. Eine Leitfähigkeitsverminderung ist demnach nur denkbar, wenn die Anzahl der Ionen derart verkleinert wird, oder mit anderen Worten, die Dissoziation mit steigender Temperatur derart zurückgeht, daß der Einfluß der verminderten Reibung überkompensiert wird. Für manchen dürfte dieser Schluß im ersten Augenblick etwas Befremdendes haben; Vorstellungen, die durch die kinetische Gastheorie großgezogen sind, führen zu dem Glauben, daß mit steigender Temperatur stets eine weitergehende Dissoziation erfolgt. Nach der Energetik ist dies jedoch keineswegs der Fall, es läßt sich vielmehr voraussagen, daß in bestimmten Fällen mit steigender Temperatur ein Rückgang der Dissoziation eintreten muß.

In der Energetik gilt folgender Satz: Ändern wir den Zustand eines im Gleichgewicht befindlichen Körpers zwangsweise, so erfolgt die Herstellung des neuen Gleichgewichtszustandes in der Weise, daß dem Zwange entgegengewirkt wird. Haben wir etwa bei einer bestimmten Temperatur eine gesättigte Lösung eines Stoffes mit einem Überschuß an festem Stoff und erwärmen, so tritt der Vorgang ein, der eine Abkühlung hervorruft. Löst sich der Stoff (in der gesättigten Lösung) unter Abkühlung auf, so geht mehr davon in Lösung, löst er sich unter Erwärmen, so fällt er aus. Nach dem eben Gesagten müssen demnach alle Elektrolyte, bei denen mit steigender Temperatur eine Ionenverminderung stattfindet, und dazu gehören alle mit negativem Temperaturkoëffizienten, negative Dissoziationswärme zeigen, wenn man die Wärmetönung, die beim Zusammentreten zweier Ionen zur nicht dissoziierten Molekel erfolgt, die Dissoziationswärme nennt und die in die Umgebung austretende Wärmemenge als positiv, die eintretende als negativ bezeichnet.

Wir haben eine Möglichkeit, die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen in der Bestimmung der Dissoziationswärme selbst.

Dissoziationswärme. Nach der Dissoziationstheorie besteht der Neutralisationsvorgang beim Zusammenbringen einer starken Säure und einer starken Basis nur im Zusammentreten der $H^{\cdot}$ der Säure und der OH' der Basis zu nicht dissoziiertem

Wasser. Wir haben ja schon gesehen, daß der Dissoziationsgrad des Wassers sehr gering ist, d. h. daß das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen einen sehr geringen Wert besitzt. Sowie OH′ und H˙ zusammentreffen, muß nach dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht zwischen dem Produkt ihrer Konzentrationen und der des nicht dissoziierten Wassers durch die dem reinen Wasser zukommende Dissoziationskonstante geregelt sein. Da in einer wässerigen Lösung die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers als konstant angesehen werden kann, so folgt, daß praktisch alle zum Wasser hinzukommenden H˙ und OH′ verschwinden müssen, denn der Wert des schon im reinen Wasser vorhandenen Ionenproduktes darf nicht geändert werden. Vor dem Vermischen von Basis und Säurelösung haben wir Metall-, OH-, Säure- und H-Ionen, nach dem Vermischen sind noch Metall- und Säure-Ionen vorhanden, die das (stark dissoziierte) Salz bilden; diese haben an dem Neutralisationsvorgang keinen Anteil genommen. Das Säure- und das Basisradikal spielen also keine Rolle, daher ist auch die Neutralisationswärme aller stark dissoziierten Basen und Säuren gleich, und ihr Wert 13700 cal. (für Zimmertemperatur) stellt die Dissoziationswärme des Wassers dar, d. h. beim Zusammentreten von einem Grammäquivalent H˙ und einem Grammäquivalent OH′ zu nicht dissoziiertem H_2O werden 13700 cal. frei. Diese Dissoziationswärme darf nicht mit der verwechselt werden, die beim Zusammentritt von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf auftritt.

Neutralisieren wir eine nur teilweise dissoziierte Säure mit einer stark dissoziierten Basis, so wird die Wärmetönung außer von der Dissoziationswärme des Wassers noch von der Dissoziationswärme der Säure abhängig sein. Es wird sein:

$$N = 13700 - (1 - x)\, d \text{ cal.}$$

N bedeutet die Neutralisationswärme, x den Dissoziationsgrad der freien Säure und d ihre Dissoziationswärme pro Grammäquivalent. Daraus folgt:

$$d = \frac{13700 - N}{1 - x} \text{ cal.}$$

Alle dissoziierten Säuren, die eine größere Neutralisationswärme als 13700 cal. zeigen, haben negative Dissoziationswärme, und aus den Untersuchungen von Arrhenius[1]) und später

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 96. 1889; 9, 339. 1892.

von Euler hat sich ergeben, daß in der Tat alle Säuren mit negativem Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit negative Dissoziationswärme haben; bei ihnen tritt also mit steigender Temperatur ein Rückgang der Dissoziation ein.

Einfluss des Druckes. Dieselben Gründe, aus denen ein Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen erklärlich wurde, lassen einen Einfluß des Druckes voraussehen. Durch steigenden Druck kann eine Änderung in der Konzentration, in der Reibung der Ionen und in der Dissoziation hervorgerufen werden. Sehen wir von ersterer, die wir durch Rechnung eliminieren können, ab, so zeigt das Experiment im allgemeinen, daß die Leitfähigkeit von verdünnten Lösungen stark dissoziierter Elektrolyte mit wachsendem Druck steigt, was in erster Linie der verminderten Ionenreibung zugeschrieben werden muß. Damit stimmt überein, daß die innere Reibung des Wassers mit steigendem Druck geringer wird; also auch hier, wie bei der Temperaturänderung, Parallelismus zwischen Änderung der inneren Reibung und der der Leitfähigkeit. Bei weniger dissoziierten Elektrolyten wird noch der Einfluß auf den Dissoziationsgrad hinzukommen. Dieser läßt sich nun, in ähnlicher Weise wie der Temperatureinfluß aus der Dissoziationswärme, aus der Volumänderung beim Dissoziationsvorgang vorhersehen. Tritt bei der Ionenbildung eine Volumverminderung ein, so wird mit steigendem Druck eine vermehrte Dissoziation zu erwarten sein, denn nach den früheren Auseinandersetzungen müssen alle Körper bei einer Steigerung des äußeren Druckes ihren Zustand dermaßen ändern, daß sie die Drucksteigerung erschweren, d. h. sie müssen ihr Volum verkleinern. Daß bei der Dissoziation vieler mäßig dissoziierter Säuren wirklich eine Volumverminderung eintritt, lehrt die Beobachtung, daß ihre Volumvermehrung bei der Neutralisation mit starken Basen geringer ist als die der starken Säuren, woraus unmittelbar, nach ganz analogen Betrachtungen wie bei der Dissoziationswärme, obige Folgerung sich ergibt.

Aus den experimentellen Untersuchungen von Fanjung[1]) geht nun hervor, daß die Leitfähigkeit dieser Säuren in stärkerem Maße durch Druckerhöhung gesteigert wird, als es bei stark dissoziierten Körpern, speziell bei ihren Natriumsalzen, der Fall ist, ein Resultat, das mit obigen Auseinandersetzungen in bestem Einklang steht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 673. 1894.

Gemische von Lösungen; Isohydrische Lösungen. Anwendung der Leitfähigkeit zur chemischen Analyse. Bestimmt man die Leitfähigkeit zweier Lösungen, mischt dann gleiche Volumina zusammen und untersucht die Leitfähigkeit der Mischung unter den gleichen Umständen, so wird sich diese im allgemeinen nicht als das arithmetische Mittel aus den beiden Einzelwerten zeigen, wenn wir es mit nicht vollständig dissoziierten Stoffen zu tun haben. Beim Vermischen der Lösungen von Chlornatrium und von salpetersaurem Kalium wird sich auch etwas nicht dissoziiertes Chlorkalium und salpetersaures Natrium bilden müssen, wodurch sich eben die Verhältnisse komplizieren. Solche Lösungen, die ihre Leitfähigkeit gegenseitig unbeeinflußt lassen, nannte Bender »korrespondierende Lösungen«; Arrhenius, der speziell die Verhältnisse bei den Säuren untersuchte, nannte sie isohydrisch. Wir wollen uns hier nur mit der Isohydrie von Säurelösungen oder auch allgemeiner von solchen Lösungen, die ein gemeinschaftliches Ion enthalten, kurz befassen. In diesem Fall sind zwei Lösungen isohydrisch, wenn sie das gemeinschaftliche Ion in gleicher Konzentration enthalten, denn dann tritt beim Vermischen eine Änderung des Dissoziationsgrades nicht ein, wie folgende Überlegung lehrt. Die eine der Lösungen sei Essigsäure, die andere Salizylsäure. Für die Essigsäure gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung

$\frac{c^2}{c_1} = k$, für die Salizylsäure $\frac{c'^2}{c'_1} = k'$; ferner sei $c = c'$,

da die Konzentration der beiden Lösungen gemeinsamen $H^{\cdot}$ gleich sein soll. Mischen wir nun 1 Liter der ersten Lösung etwa mit 4 Liter der zweiten zusammen, so ändert sich die Konzentration des $H^{\cdot}$ natürlich nicht — die Volumänderung bei der Mischung ist bei den verdünnten Lösungen zu vernachlässigen —, die Konzentration des $CH_3\,COO'$ und der CH_3COOH-Molekel geht auf $^1/_5$, die des $C_6\,H_5\,OCOO'$ und der $C_6\,H_5\,O\,COO\,H$-Molekel auf $^4/_5$ zurück, und wir erhalten bei Einsetzung dieser neuen Konzentrationen

$$\frac{c \cdot \frac{c}{5}}{\frac{c_1}{5}} = \frac{c^2}{c_1} = k \quad \text{und} \quad \frac{c' \cdot \frac{4\,c'}{5}}{\frac{4\,c'_1}{5}} = \frac{c'^2}{c'_1} = k',$$

d. h. eine Änderung des Dissoziationsgrades tritt nicht ein, da die Gleichgewichtsbedingung erfüllt bleibt. Ferner ist sogleich ersichtlich, daß es ohne Belang ist, wie große Volumina der einen Lösung man mit einem bestimmten Volum der zweiten zusammenbringt, und daß, wenn zwei Lösungen mit einer dritten isohydrisch sind, sie auch untereinander isohydrisch sind.

Aus dem soeben Gesagten können wir entnehmen, daß gleich konzentrierte Lösungen von Chloriden, Bromiden u. s. w. desselben Metalls oder z. B. Nitrate nahe verwandter Metalle, da sie nahezu gleich dissoziiert sind, auch nahezu isohydrisch sein werden. Die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier solcher Salze wird dann sehr nahe das arithmetische Mittel der entsprechenden Einzelleitfähigkeiten sein, und man kann diese Eigenschaft zur chemischen Analyse benutzen. Die spezifische Leitfähigkeit zweier gleichprozentigen Lösungen etwa von KCl und KBr sei $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$. Die ebenfalls gleichprozentige Lösung eines Gemisches beider zeigt dann das Leitvermögen

$$\varkappa = p_1 \varkappa_1 + (1 - p_1) \varkappa_2,$$

wenn p_1 die in der Mengeneinheit des Gemisches vorkommende Menge KCl, $1 - p$ die Menge KBr bedeutet. Durch Bestimmung von $\varkappa$ kann p_1 leicht gefunden werden: $p_1 = \frac{\varkappa_2 - \varkappa}{\varkappa_2 - \varkappa_1}$. Da hier nur Verhältnisse von Leitvermögen vorkommen, so kann die Messung mit beliebigen Widerstandseinheiten ausgeführt werden oder am zweckmäßigsten mit einer der reinen Lösungen als Vergleichswiderstand. Die Resultate werden um so genauer ausfallen, je mehr die Werte von $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sich voneinander unterscheiden.

Im allgemeinen wird man gut tun, sich durch Herstellung von Gemischen bekannter Zusammensetzung zu überzeugen, ob additive Verhältnisse vorliegen; denn noch zwei andere bisher nicht erwähnte Faktoren können stören: einmal die Bildung komplexer Verbindungen; in diesem Falle versagt natürlich obige Formel und man kann das Fehlen der Additivität mitunter zum Nachweis derartiger Bildungen benutzen. Sodann die Änderung des Dissoziationsgrades und des Reibungswiderstandes infolge des veränderten Mediums. Eine Lösung von Chlorkalium wird z. B. in reinem Wasser stärker dissoziiert

sein, als in einem Gemisch von Wasser und Essigsäure (siehe später), wenn nicht die Menge der Essigsäure gegen die des Wassers verschwindet. Das Hinzutun merklicher Mengen von Essigsäure oder irgend eines anderen Stoffes wird also auch aus diesem Grunde die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ändern können.[1])

Im Anschluß an das soeben Gesagte sei erwähnt, daß noch in einem andern Fall Leitfähigkeitsbestimmungen für die chemische Analyse nutzbar gemacht werden können, nämlich nach den Untersuchungen von Hollemann[2]), F. Kohlrausch und F. Rose[3]) zu Löslichkeitsbestimmungen von in Wasser schwer löslichen Salzen, die nach den gewöhnlichen Methoden nur sehr angenähert ausgeführt werden können.

Ist eine Lösung so verdünnt, daß vollständige Dissoziation angenommen werden darf, so ist $\Lambda_\varphi = \Lambda_\infty$. Die Formel

$$\Lambda_\varphi = \Lambda_\infty = \frac{C \cdot \varphi}{w},$$

wo die Buchstaben die auf Seite 86, 87 angegebene Bedeutung haben, liefert uns dann die Möglichkeit φ, das Volum in *ccm*, in dem ein Grammäquivalent in der gesättigten Lösung des Stoffes enthalten ist, und damit die Löslichkeit zu bestimmen:

$$\varphi = \frac{\Lambda_\infty \cdot w}{C}.$$

C sowie w sind experimentell leicht zu ermitteln, Λ_∞ wird häufig durch Rechnung gefunden werden können.

Für Bromsilber ist auf diese Weise bei 21,1°

$$0.57 \cdot 10^{-9} \frac{g\text{-Äquiv}}{ccm} = 0.107 \frac{mg}{\text{Liter}}$$

gefunden worden, für Jodsilber bei 20,8° $0.0035 \frac{mg}{\text{Liter}}$.

Auch bei der Wasseranalyse sind Leitfähigkeitsbestimmungen von Nutzen, indem sie einen Schluß auf die Menge gelöster Salze zulassen.

Andere Lösungsmittel als Wasser. Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen. Über die Leitfähigkeit in

---

[1]) Siehe z. B. Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 222. 1902.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 125. 1893.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 234. 1893; s. auch Sitzungsber. der kgl. P. Akad. d. Wiss. Physik. Mathem. Kl. **41**, 1018. 1901.

anderen Lösungsmitteln als Wasser oder in Gemischen verschiedener Lösungsmittel liegen bereits eine ganze Anzahl von Untersuchungen vor. Von vornherein wird man geneigt sein, die für wässerige Lösungen giltigen Anschauungen auch auf die nicht wässerigen zu übertragen; nur wird natürlich der individuelle Einfluß des betreffenden Lösungsmittels sich in der Weise äußern, daß die Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und der Dissoziationsgrad und damit die Leitfähigkeit für eine bestimmte Konzentration sich ändern. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Verhältnisse in den nicht wässerigen Lösungen erheblich komplizierter liegen als in den wässerigen. Dies zeigt insbesondere eine Untersuchung von Walden und Centnerszwer[1]) über die Leitfähigkeit vieler Stoffe in flüssigem Schwefeldioxyd, deren Resultat eine Prototyp für das allgemeine Verhalten von Elektrolyten in nicht wässerigen Lösungen zu sein scheint. Weder das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, noch das Gesetz, daß die äquivalente Leitfähigkeit bei fortschreitender Verdünnung einer Grenze nachweisbar zustrebt, noch endlich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ließen sich nachweisen. Gleichzeitig angestellte Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode ergaben für Nichtelektrolyte normale, für Elektrolyte aber auffallender Weise zu große Molekulargewichte, während man doch zu kleine erwarten sollte. Es deutet dies auf eine erhebliche Assoziation, die sich wahrscheinlich nicht nur auf die Mole des gelösten Stoffes, sondern auch auf diese mit denen des Lösungsmittels erstreckt. Unter diesen Umständen muß es als ein großes Glück bezeichnet werden, daß in wässerigen Lösungen derartige Komplikationen vielfach (jedoch nicht immer[2]) fehlen und ihr Studium uns infolgedessen eine Anzahl einfacher Gesetze hat erkennen lassen.

Was die Größe der Leitfähigkeiten in anderen Lösungsmitteln anlangt, so ist sie fast durchweg kleiner als in reinem Wasser; es kann dies sowohl von einer vermehrten Ionenreibung als auch von geringerer Dissoziation herrühren; nur selten, wie beim Acetonitril, übertrifft die Leitfähigkeit die der entsprechenden wässerigen Lösungen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 513. 1902; s. auch Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 385. 1903.
[2]) W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 185. 1902.

Nach Nernst[1]) besteht ein Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Dissoziationsvermögen der Flüssigkeiten.

Zum Verständnis dieses Zusammenhanges seien einige Erläuterungen über die Dielektrizitätskonstante D sowie über deren Bestimmung gegeben.

Außer der galvanischen Leitfähigkeit gibt es noch diese zweite Konstante, um einen Körper in elektrischer Beziehung zu charakterisieren, und zwar spielt letztere Konstante gerade bei den Stoffen, die galvanisch wenig oder gar nicht leiten, den sogenannten Isolatoren oder Dielektrika, eine große Rolle. Die Dielektrizitätskonstante D eines Stoffes ist proportional der Kapizität eines Kondensators, dessen isolierende Zwischenschicht, das Dielektrikum, eben dieser Körper bildet. Ist C die Kapizität eines Kondensators in Luft, deren Dielektrizitätskonstante man gewöhnlich gleich 1 setzt, und C_1 die in dem zu untersuchenden Medium, so ist die gesuchte Größe

$$D_1 = \frac{C_1}{C}.$$

Man kann die Dielektrizitätskonstante auch als den Faktor definieren, der die Verminderung der elektrostatischen Anziehung zweier geladener Kugeln angibt, wenn letztere bei konstant erhaltenem Abstand und unveränderten Ladungen aus Luft in das zu untersuchende (nicht leitende) Medium gebracht werden.

Eine viel benutzte Methode zu ihrer Bestimmung ist die Nernstsche[2]), der wir einige Aufmerksamkeit schenken wollen.

Wenn wir von der Kohlrauschschen Methode zur Leitfähigkeitsbestimmung ausgehen und in der Brücke zwei Widerstände durch Kondensatoren ersetzen, so können wir vermittels dieser Kombination, wie schon Palaz zeigte, sehr bequem Kapazitätsbestimmungen machen, wenn die Dielektrika gute Isolatoren sind. Schweigen des Telephons tritt nur ein, wenn sich verhält (s. auch Seite 88)

$$w_1 : w_2 = c_2 : c_1.$$

Machen wir $w_1 = w_2$, beschicken beide Kondensatoren, von denen die Kapazität des einen (c_1) in bekannter Weise veränderlich sei, z. B. mit Luft und stellen auf Schweigen des Telephons

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 531. 1894.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 626. 1894.

ein, so sind die beiden Kapazitäten einander gleich. Nun beschicken wir den Kondensator c_2 mit dem zu untersuchenden Dielektrikum, ändern die Kapazität von c_1 so lange, bis das Telephon wieder schweigt, dann ist das Verhältnis der beiden Kapazitätswerte von c_1 gleich der gesuchten Dielektrizitätskonstanten.

Isoliert jedoch ein Kondensator schlecht, so ist das Telephon nicht zum Schweigen zu bringen und eine Messung ist unausführbar. Dieser Übelstand läßt sich nach Nernst leicht dadurch beseitigen, daß man durch Anbringen eines Nebenschlusses dem anderen Kondensator ebenfalls eine geeignete Leitfähigkeit erteilt. Man erhält jetzt Schweigen des Telephons, wenn die Kapazitäten der beiden Kondensatoren und gleichzeitig die beiden Leitfähigkeiten gleich sind. Durch diesen Kunstgriff sind wir also, wie ohne weiteres ersichtlich, nicht nur in der Lage, die Dielektrizitätskonstanten galvanisch leitender Dielektrika zu bestimmen, sondern wir können auch gleichzeitig die Größe der galvanischen Leitfähigkeit feststellen.

Die erhaltenen Werte für die Dielektrizitätskonstanten einiger Stoffe seien nachstend wiedergegeben: Benzol 2,29, Schwefelkohlenstoff 2,58, Äther 4,35, Chloroform 5,0, Anilin 7,28, Amylalkohol 16, Äthylalkohol 26,1, Methylalkohol 32, Nitrobenzol 36, Wasser 80 ($t = 18^0$).

Von Nernst ist, wie schon angedeutet, der Satz aufgestellt worden: Je größer die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ist, um so größer ist unter sonst gleichen Umständen die elektrische Dissoziation der in ihm gelösten Stoffe.

Folgende Betrachtung macht diesen Satz anschaulich. Die positiv und negativ elektrisch geladenen Ionen würden infolge der elektrostatischen Anziehung sich zu elektrisch neutralen Molekeln vereinigen, wenn nicht andere Kräfte, über deren Natur wir nichts näheres wissen, dem entgegenstreben würden. Aus der Konkurrenz dieser beiden Arten von Kräften entspringt das Dissoziationsgleichgewicht. Eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten schwächt aber allein die elektrischen Kräfte und erhöht demnach die Dissoziation.

Die bisher vorliegenden Messungen bestätigen den Nernstschen Satz gut, wenn auch Ausnahmen vorzuliegen scheinen. In Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist die Dissoziation wohl

durchweg sehr gering, während anderseits die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers mit der weitgehenden Dissoziation vieler in ihm gelöster Stoffe trefflich stimmt. Die Alkohole nehmen eine mittlere Stellung ein.

Bemerkenswert ist der Hinweis von Euler[1]), daß mit steigendem Ionengehalt die Dielektrizitätskonstante von Lösungen zunimmt; so ist nachgewiesen, daß die des Wassers durch Salzzusatz gesteigert wird.

Dieser Umstand spielt möglicherweise, wenn auch nicht allein, eine Rolle bei der Abweichung der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz (vergl. Seite 103), denn dieses kann natürlich nur gültig sein, so lange die Natur des Lösungsmittels unverändert ist. Auch auf den sicher festgestellten Fall, daß im Gebiete mäßiger Dissoziation die äquivalente Leitfähigkeit eines in Benzonitril gelösten Salzes mit steigender Konzentration wächst, scheint dieselbe Erklärung anwendbar: die dissoziierende Wirkung des Lösungsmittels steigert sich mit wachsender absoluter Ionenkonzentration dermaßen, daß sie den nach dem Massenwirkungsgesetz allein erfolgenden Dissoziationsrückgang überwiegt.

Außer von der Dielektrizitätskonstante scheint das Dissoziationsvermögen der Lösungsmittel auch in gewisser Weise von ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer Assoziation abzuhängen.

Gesetzmässigkeit bei der Ionenspaltung; Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte. Wie aus dem bisher über die elektrische Leitfähigkeit Gesagten hervorgeht, zeigen die verschiedenen im Wasser oder auch einem anderen Lösungsmittel gelösten Stoffe häufig sehr ungleichen Dissoziationsgrad. Es drängt sich nun die Frage auf, ob sich die Ionenspaltung in bestimmter Gesetzmäßigkeit vollzieht. Das Naheliegende ist, nachzusehen, ob hier additive Verhältnisse vorliegen, d. h. ob das in den Ionenzustand übergehende Atom bezw. die Atomgruppe dies stets mit derselben »Tendenz« tut, mit derselben Kraft dazu drängt. Wäre dies wirklich der Fall und könnte die Tendenz stets in der gleichen Weise zur Erscheinung kommen, so müßten z. B. alle Elektrolyte mit verschiedenen positiven Ionen, aber mit dem gleichen negativen Ion, bei Wechsel des negativen Ions nach dem Dis-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 28, 619. 1899.

soziationsgrad geordnet dieselbe Reihenfolge behalten. Bei näherer Betrachtung erweist sich diese Annahme als nicht stichhaltig; so ist Salzsäure in Lösungen von gleicher Normalität stets stärker dissoziiert als irgend ein Metallchlorid, Essigsäure jedoch stets schwächer als irgend ein Metallacetat. Bekannte Ausnahmen sind ferner einige Zink-, Kadmium- und Quecksilbersalze. Diese Metalle bilden mit den Halogenen schwach dissoziierte Elektrolyte, mit vielen organischen Anionen stark dissoziierte, während die entsprechenden Säuren die entgegengesetzte Reihenfolge zeigen. Auch andere einfache Beziehungen haben sich bisher nicht aufstellen lassen.

Im allgemeinen sind die Salze in wässeriger Lösung stark dissoziiert, während die Basen und Säuren eine sehr große Mannigfaltigkeit aufweisen; die Lösungen der nicht zu diesen Klassen gehörigen Verbindungen haben praktisch die Leitfähigkeit Null.

Die reinen Stoffe weisen merkwürdigerweise bei gewöhnlicher Temperatur ein äußerst geringes oder gar kein Leitungsvermögen auf. So sind reine Salpetersäure und flüssiger Chlorwasserstoff nahezu Isolatoren. Wie eng die chemische Reaktionsfähigkeit mit der Ionenspaltung verknüpft ist, zeigt die Tatsache, daß diese Stoffe in reinem Zustand nur träge reagieren. Konzentrierte Schwefelsäure greift Eisen kaum an, in verdünnter löst es sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Man kann sagen, daß, falls chemische Vorgänge sich zwischen zwei in Lösung befindlichen Stoffen überhaupt abspielen können, sie schon beim Vorhandensein eines mäßigen Dissoziationsgrades stets nahezu augenblicklich zu Ende gehen (man denke an die Reaktionen in der analytischen Chemie), während in den Fällen, wo nur geringe oder auch gar nicht nachweisbare Ionenmengen vorhanden sind, die Reaktionen meistens (nicht immer) bei gewöhnlicher Temperatur träge verlaufen. So muß man sich bei der Herstellung organischer Verbindungen in der Regel höherer Temperaturen bedienen, um in nicht zu langer Zeit zu dem gewünschten Ergebnis zu gelangen.

Leitfähigkeit von Salzen in geschmolzenem und festem Zustand. In geschmolzenem Zustand erweisen sich hauptsächlich Salze, auch Basen, wie Ätznatron u. s. w., als gute Elektrolyte. Man kann ihre Leitfähigkeit nach Poincaré auch in der Weise ermitteln, daß man sich silberner Elektroden bedient und

dem zu untersuchenden Elektrolyten eine äußerst geringe Menge Silbersalz mit dem gleichen Anion zusetzt. Für die Leitfähigkeit kommt die zugesetzte Silbersalzmenge als zu geringfügig nicht in Betracht, dagegen vermag sie, wie aus den späteren Kapiteln ersichtlich wird, die Polarisation zu verhindern, sodaß man sich zur Messung der Leitfähigkeit in diesem Fall einer der für Leiter erster Klasse üblichen Methoden bedienen kann. Um einen Begriff von der Leitfähigkeit geschmolzener Salze zu geben, seien nachstehend die äquivalenten Leitfähigkeiten (in reziproken Ohm) bei bestimmten Temperaturen gegeben:

	T	Λ
KNO_3	350°	44,9
$NaNO_3$	350°	68,0
$AgNO_3$	350°	60,9
KCl	750°	90,6
$NaCl$	750°	136,3.

Es sei noch daran erinnert, daß die äquivalente Leitfähigkeit einer $^1/_{50}$ n. Chlorkaliumlösung bei 18° 119,96 beträgt.

Die Gemenge geschmolzener Salze haben, soweit die Versuche reichen, eine Leitfähigkeit, die annähernd gleich der Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Bestandteile ist.

Jedoch nicht nur oberhalb, sondern auch schon unterhalb des Schmelzpunktes zeigen viele Salze eine nicht unbeträchtliche Leitfähigkeit. Von Graetz sind dahin zielende Versuche unternommen worden, und er hat insbesondere gefunden, daß ein Sprung in der Leitfähigkeit beim Schmelzpunkt kaum eintritt. Dagegen pflegt der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit, d. h. ihre Änderung mit der Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes einen Maximalwert zu haben.

Bemerkenswert ist, daß bei niederen Temperaturen (10°-180°) nach den Untersuchungen von Fritsch[1]) der Zusatz von geringen Mengen eines Salzes zu einer größeren eines anderen Salzes in vielen Fällen eine starke Zunahme des Leitvermögens des letzteren bewirkt; es ist das eine auffallende Analogie mit den flüssigen Lösungen, und wir dürfen wohl annehmen, daß es sich hier um die Bildung fester Lösungen handelt.

Auch bei glühenden, aber noch festen Oxyden wie Magnesiumoxyd zeigt sich nach Nernst[2]) dieselbe Erscheinung, die die

---

[1]) Wied. Ann. **60**, 300. 1897.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 41. 1899.

Herstellung des »Nernstschen Glühlichtes« ermöglichte. Die Leitfähigkeit reiner Oxyde steigt nur langsam mit der Temperatur an und bleibt verhältnismäßig gering, während Gemische eine enorm hohe Leitfähigkeit erreichen können; es wurden Werte beobachtet, die ca. sechsmal so groß waren, als die der bestleitenden Schwefelsäure bei 18°.

Daß die Leitung auch bei Gläsern tatsächlich elektrolytisch ist, d. h. in einer Wanderung der Ionen besteht, hat schon 1884 Warburg durch folgenden hübschen Versuch sehr wahrscheinlich gemacht. Er gebrauchte als Elektrolyten ein Glasstück, dessen eines Ende in Natriumamalgam, dessen anderes in Quecksilber tauchte. Leitete er nun einen Strom derart hindurch, daß das Amalgam die Anode, das Quecksilber die Kathode bildete, so ließ sich nach einiger Zeit in letzterem eine der durchgegangenen Elektrizitätsmenge äquivalente Natriummenge nachweisen. Da das Glas selbst ganz klar blieb und sein Gewicht sich nicht veränderte, so muß man annehmen, daß in diesem Falle die Leitung fast ausschließlich durch $Na^{\cdot}$ geschah, oder mit anderen Worten, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Ions, vielleicht SiO_3'', außerordentlich gering ist.

Unipolare Leitung. Schon vor etwa 100 Jahren beobachtete Ermann, daß beim Hineinstecken der beiden Pole eines galvanischen Elementes in ein gut getrocknetes Stück Seife ein merkbarer andauernder Strom nicht zustande kommt. Berührt man den positiven Pol mit der einen Hand, während man die angefeuchtete andere Hand auf die Seife bringt, so erhält man einen Schlag, der bei der Berührung des negativen Poles ausbleibt. Hieraus, sowie aus elektroskopischen Versuchen ist zu schließen, daß der elektrische Strom aus dem negativen Pol ungehindert in die Seife eintreten kann, am positiven jedoch ein Hemmnis findet und bei Anlegung einer Nebenleitung sich allein dieser bedienen muß. Ermann nannte die Seife einen negativ unipolaren Leiter. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde von Ohm darauf hingewiesen, daß im ersten Augenblick in der Seife eine Elektrolyse stattfindet, wodurch an der negativen Elektrode Alkali, an der positiven Fettsäure ausgeschieden wird. Letztere ist aber nicht leitend und hemmt deshalb den Stromdurchgang mehr oder weniger vollständig, je nach dem Wassergehalt der Seife.

Ähnliche Beobachtungen kann man häufig bei der Elektrolyse von Lösungen machen, stets wenn sich schlecht leitende, an der Elektrode fest haftende Niederschläge bilden, und gerade in neuester Zeit hat man sie in interessanter Weise verwertet, nämlich zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom. Verwendet man Aluminium als Anode in einer Lösung von Alkaliphosphat oder von Alkalisalzen der Fettsäuren und irgend ein anderes Metall als Kathode, so soll der Durchgang eines Stromes selbst von 200 Volt Spannung durch die Bildung einer schlecht leitenden Aluminiumverbindung verhindert werden. Nimmt man Wechselstrom, so können die Stromstöße nur in der einen Richtung den Elektrolyten ungehindert passieren, und diesen Umstand hat man benutzt, um durch sinnreiche Schaltung eine Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom zu erzielen, der jedoch eine praktische Bedeutung kaum zukommen dürfte. Ob es sich übrigens bei der Aluminiumanode nur um die Bildung einer relativ dicken Schicht von großem Widerstande handelt, erscheint recht zweifelhaft; es hat vielmehr den Anschein, als ob ein dünnes Dielektrikum mit geringer galvanischer Leitfähigkeit an der Elektrode in die Strombahn eingeschoben ist und demgemäß starke kondensatorische Wirkungen auftreten.

Technische Bedeutung. Die Kenntnis der Leitfähigkeiten der verschiedenen Lösungen (oder auch geschmolzenen Salze) unter den mannigfachsten Verhältnissen ist bei der rationellen Anlage eines elektrolytischen Betriebes unerläßlich. Denn man wird sein Augenmerk stets darauf zu richten haben, daß man mit möglichst gut leitenden Lösungen arbeitet. So wird man, wenn nicht andere Umstände es verbieten, stets eine Chlorkaliumlösung einer Chlornatriumlösung gleicher molarer Konzentration vorziehen; auch wird man es vorziehen, in der Wärme anstatt in der Kälte zu arbeiten, wenn nicht gerade die Erwärmung mehr Kosten verursacht als die Ersparnis an elektrischer Energie ausmacht, die durch die bessere Leitfähigkeit bewirkt wird. Da vielfach die Konzentrationen, mit denen man arbeiten kann, in ziemlich weiten Grenzen ohne Schaden für den Prozeß selbst geändert werden können, so wird man in diesen Fällen stets Lösungen von der Konzentration wählen, welche die größte spezifische Leitfähigkeit zeigt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei Elektrolyten, die in Wasser sehr

löslich sind, zuerst die spezifische Leitfähigkeit (im Gegensatz zur äquivalenten!) mit steigender Konzentration ansteigt, dann aber wieder abnimmt. So ist bei 18° die spezifische Leitfähigkeit einer Schwefelsäure von 20% = 0,6527, von 25% = 0,7171, von 30% = 0,7388, von 35% = 0,7243, von 40% = 0,6800, von 70% = 0,2157. Man wird also, wenn es irgend angeht, Schwefelsäure von 25 bis 35% als Elektrolyten wählen.

Muß man mit einem relativ schlechten Elektrolyten arbeiten, wie z. B. bei der elektrolytischen Chromsäureregeneration, bei der man eine Lösung oxydiert, die nur ca. 100 *g* Chromoxyd als schwefelsaures Salz im Liter enthält, so sucht man die Leitfähigkeit zu erhöhen durch Zufügung eines anderen für den Prozeß unschädlichen Elektrolyten, im vorliegenden Fall von Schwefelsäure. Und zwar fügt man nur soviel Schwefelsäure hinzu, bis die spezifische Leitfähigkeit des gemischten Elektrolyten das Maximum zeigt. Man wird vielfach zu eignen Messungen schreiten müssen, um die besten Verhältnisse ausfindig zu machen.

VI.

Elektrische Endosmose. Wanderung von suspendierten Teilchen und von Kolloiden. Elektrostenolyse.

Schon im Jahre 1807 wurde von Reuß die Beobachtung gemacht, daß bei der Elektrolyse von Wasser, das durch eine Kapillare oder ein System von Kapillaren (Diaphragma) in zwei Teile gesondert ist, dieses von der Anode zur Kathode übergeführt wird. Bei besser leitenden Lösungen ist diese Erscheinung, die man elektrische Endosmose nennt, nicht sehr deutlich. Mit weiteren Versuchen in dieser Richtung haben sich später namentlich Quincke und G. Wiedemann beschäftigt, von denen letzterer folgende Gesetzmäßigkeit für eine und dieselbe Flüssigkeit fand: Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Tonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes (= Stromstärke) direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Tonwand unabhängig.

1809 wurde von Reuß bemerkt, daß auch suspendierte Teilchen, wie Ton usw., wandern und zwar im Wasser mit dem negativen Strom, und in neuester Zeit ist von Coehn darauf hingewiesen worden, daß dasselbe für solche Kolloide, wie Dextrin, Stärke gilt, die keine Ionen abzuspalten vermögen, während z. B. Metallhydroxyde sich komplizierter verhalten. Geringe Zusätze, wie Spuren von Alkali oder Säure können die Bewegungsrichtung in manchen Fällen ändern.

Wie wir aus vorstehenden Versuchen sehen, übt der elektrische Strom nicht nur auf Ionen, sondern auch auf andere bewegliche Stoffe eine Richtkraft aus. Zu ihrer Erklärung würde die Annahme einer elektrischen Ladung auf diesen Stoffen genügen und in der Tat wird uns diese durch die Ausführungen von Helmholtz plausibel. An der Grenzfläche z. B. von Wasser und Glas muß nämlich durch die Berührung zweier heterogener Medien eine elektrische Ladung, eine Doppelschicht ent-

stehen, deren Existenz uns ja aus den Versuchen über Berührungs- bezw. Reibungselektrizität verständlich erscheint. Erzeugen wir nun durch Hindurchleiten eines Stromes ein Potentialgefälle in der Flüssigkeit, so wird der positive Anteil der Doppelschicht vom negativen, der negative Teil vom positiven Pol angezogen werden. Es kommt dadurch eine Verschiebung der beiden Schichten zustande, die bei genügender Kraft des Stromes zu Bewegungserscheinungen führt, indem die bewegliche Flüssigkeitsschicht, je nachdem ihr positive oder negative Ladung anhaftet, zur Kathode oder zur Anode wandert und durch Reibung die nächstliegenden Teile oder bei enger Röhre die gesamte Flüssigkeit mitführt. Die sozusagen zerrissene Doppelschicht neutralisiert sich durch Leitung allmählich, es bildet sich eine neue und der Vorgang dauert fort. Läßt man übrigens einen passenden Gegendruck wirken, so kann man ebensoviel Flüssigkeit in der Mitte zurücktreiben, wie an den Wänden durch die elektrische Wirkung fortgeführt wird, und so einen stationären Zustand herbeiführen. Umgekehrt kann man durch kräftiges Hindurchpressen von Flüssigkeit durch eine Kapillare bewirken, daß die die Wand berührende und daran haftende geladene Wasserschicht teilweise von der strömenden Mittelschicht mitgerissen und somit ein elektrischer Strom erzeugt wird; diese Vorrichtung ist ganz analog einer gewöhnlichen Elektrisiermaschine, nur mit dem Unterschied, daß bei letzterer zwei feste Körper aneinander gerieben werden.

Die gleiche Erklärung ist natürlich unmittelbar auf die Fortführung suspendierter Teilchen anwendbar; sie vertreten die Rolle des negativ geladenen Glases, sind aber frei beweglich und wandern demgemäß zur Anode.

Eine Frage blieb noch zu beantworten: Mit welchen anderen Eigenschaften können wir es verknüpfen, daß Wasser sich stets positiv ladet und zur Kathode, die darin suspendierten Teilchen jedoch zur Anode wandern? Nehmen wir andere Flüssigkeiten, etwa Terpentin, dann kehrt sich das Phänomen um; die suspendierten Teilchen wandern zur Kathode, das Terpentin zur Anode. Diese Beantwortung gab neuerdings Coehn,[1]) der den Satz aufstellte und an zahlreichen Versuchen bestätigte: Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv

[1]) Wied. Ann. 64, 217. 1898.

in Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante.

Daß Wasser eine abnorm hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, haben wir schon kennen gelernt und finden darin nun auch eine Erklärung für sein stetes Wandern zur Kathode.

Von dem Auftreten der soeben geschilderten endosmotischen Vorgänge hat übrigens in neuester Zeit die Technik Vorteil zu ziehen versucht.[1]) Bringt man in ein Gefäß mit zwei einander gegenüberstehenden, voneinander isolierten metallenen Wänden, die mit Löchern versehen sind und als Elektroden dienen, nasse Torfmassen undleitet einen elektrischen Strom hindurch, so quillt durch die Löcher der Kathode Wasser (hübscher Vorlesungsversuch); die Torfmasse selbst, die getrocknet wird, wirkt als Diaphragma, das Wasser wird demgemäß zur Kathode geführt und kann dort abfließen. In ähnlicher Weise soll z. B. aus Rübenschnitzeln der zuckerhaltige Saft an der Kathode gesammelt und daraus der Zucker gewonnen werden.

Ob die in großem Maßstabe angestellten Versuche zu einer wirtschaftlichen Verwertung des Verfahrens geführt haben, ist bisher nicht bekannt geworden.

Auch bei der elektrischen Gerbung scheint die elektrische Endosmose die Hauptrolle zu spielen, indem sie die Gerbflüssigkeit schnell durch die Poren der Häute hindurchtreibt.

In engem Zusammenhang mit diesen Erscheinungen steht eine von Braun gemachte Beobachtung, der fand, daß bei der Elektrolyse gewisser Salzlösungen, die durch Kapillaren in zwei Abteilungen getrennt waren, eine Metallabscheidung in den Kapillaren entstand. Als besonders geeignet zur Demonstration erweisen sich Kapillaren, die dadurch hergestellt sind, daß man ein an dem einen Ende zugeschmolzenes Glasrohr heiß in kaltes Wasser taucht, wodurch es von zahllosen feinen Sprüngen durchsetzt wird; dieses Glasrohr füllt man dann mit Flüssigkeit, in die man die eine Elektrode steckt, und taucht es in ein volles Becherglas, das die andere Elektrode enthält. Die Erklärung solcher »Elektrostenolysen« wurde wiederum von Coehn[2]) geliefert.

---

[1]) D. R. P. 124430, 124509, 124510, 128085.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 501. 1898. Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 651. 1898.

Wir haben gesehen, daß bei hinreichend großer Potentialdifferenz eine Verschiebung der positiv geladenen Wasserschicht in der Kapillare eintritt und die Glaswandung negativ geladen zurückbleibt. Sind nun positiv geladene Metallionen in der Flüssigkeit vorhanden, so werden diese von der Glaswand angezogen und sich, allerdings nur in Spuren, weil an den Ionen große Elektrizitätsmengen haften, dort entladen. Ein Wachstum der Metallschicht dadurch, daß sie als Mittelleiter dient, wird aber vielfach nicht eintreten können, denn an dem einen Ende wird sie Kathode sein und Metall ansetzen, an dem anderen, der Anode, ebensoviel Metall verlieren; nur eine Verschiebung der Schicht kann unter diesen Umständen auftreten. In allen Fällen dagegen, in denen das Gewicht des Mittelleiters zunehmen kann, wird die Metallspur wachsen und sichtbar werden müssen; es sind dies folgende:

1. wenn das abgeschiedene Metall anodisch nicht oxydiert wird, z. B. bei allen Platinsalzen;

2. wenn an der Anode unlösliche Verbindungen auftreten, insbesondere Superoxyde;

3. wenn bei Oxydulsalzen das negative Ion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann, z. B. bei Kupferchlorürlösung, die anodisch zu Kupferchlorid oxydiert wird.

Ein spezielles interessantes Ergebnis der die Sätze bestätigenden Versuche war, daß (durch Hydrolyse schwachsaure) Kobaltsalze regelmäßig Stenolyse zeigten, während bei Nickelsalzen keine Ausscheidung sichtbar war; es wurde daraus geschlossen, daß nur Kobaltsalze elektrolytisches Superoxyd bilden können, und es konnte auf dieser Grundlage eine einfache und sichere qualitative Methode zur Prüfung von Nickellösungen auf Kobalt, ja sogar eine, wenn auch umständliche, quantitative Trennungsmethode der beiden Metalle ausgearbeitet werden.[1])

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 33, 9. 1903.

VII.

Elektromotorische Kräfte.

Nachdem wir uns bisher vorwiegend mit dem einen Faktor der elektrischen Energie, der Elektrizitätsmenge, beschäftigt haben, soll das folgende Kapitel von dem anderen Faktor, der elektromotorischen Kraft, handeln.

Bestimmung der elektromotorischen Kräfte. Wie schon in der Einleitung angedeutet, kann man die elektromotorische Kraft eines Elementes nach dem Ohmschen Gesetz

$$J = \frac{\pi}{W_1 + W_2}$$

bei Anwendung eines empfindlichen Galvanometers bestimmen, indem man den äußeren Widerstand W_2 so groß nimmt, daß der innere W_1 dagegen verschwindet. Alsdann verhalten sich die Galvanometerausschläge, die durch zwei verschiedene nacheinander in denselben Stromkreis gebrachte Elemente bewirkt werden, wie die elektromotorischen Kräfte. Nimmt man als Hilfselement ein Normalelement, so erhält man leicht die elektromotorische Kraft des anderen Elementes in Volt. Hat man Besorgnis, daß der innere Widerstand gegen den äußeren nicht verschwindet, so kann man sich in der Weise helfen, daß man beide Elemente zuerst hintereinander und dann gegeneinader schaltet und die betreffenden Ausschläge abliest. Es ist dann

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\pi_1 + \pi_2}{\pi_1 - \pi_2},$$

und π_1, die gesuchte elektromotorische Kraft, ist

$$\pi_1 = \pi_2 \frac{J_1 + J_2}{J_1 - J_2}.$$

Häufiger noch als die soeben angegebenen Verfahren ist die Poggendorffsche Kompensationsmethode in Gebrauch. Sie besteht darin, daß man die zu messende elektromotorische Kraft durch eine andere elektromotorische Kraft, die man kennt, gerade

kompensiert. Man bedient sich dabei zweckmäßig folgender Anordnung[1]) (Fig. 21):

BD stelle den auf einem Meterstab aufgespannten Meßdraht einer **Wheatstone**schen Brücke oder den einer Walze (gewöhnlich mit etwa 10 Ohm Widerstand) dar, in *A* befinde sich ein Akkumulator, in *F* ein Ausschalter. Ist letzterer eingeschaltet, so fließt Strom durch den Draht *BC* und es findet zwischen den Punkten *BC* ein Potentialabfall statt. Um diesen kennen zu lernen, schaltet man in den Nebenstromkreis *BD* ein am besten von der Technischen Reichsanstalt geaichtes Normalelement *N* und ein Elektrometer oder empfindliches Galvanometer oder sonst irgend ein »Nullinstrument« ein und verschiebt den Schleifkontakt *D* so lange auf dem Draht *BC*, der in allen seinen Teilen gleichen Widerstand haben soll, bis das Elektrometer *E* Stromlosigkeit anzeigt. Dann ist der Potentialabfall zwischen den Punkten *BD* gerade gleich der bekannten EMK des Normalelementes, und man kann aus dem Längenverhältnis *BD* : *BC* den Potentialabfall zwischen den Punkten *BC* und damit auch den pro *mm* Brückendraht berechnen. Die Messung einer unbekannten EMK geschieht nun einfach in der Weise, daß diese an Stelle des Normalelementes in den Nebenstromkreis eingeschaltet und der Kontakt *D* so lange verschoben wird, bis Stromlosigkeit in *E* vorhanden ist. Es ist dann die gesuchte EMK gleich dem durch die vorige Messung bekannten Potentialabfall zwischen *B* und der Stelle des Drahtes, auf dem der Schleifkontakt jetzt ruht.

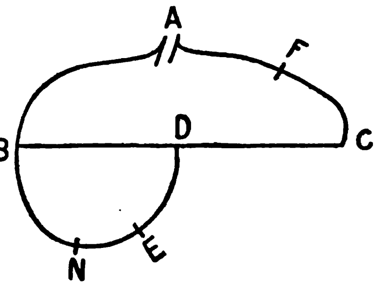


Fig. 21.

Wenn wir die EMK eines Elementes messen, so wollen wir im allgemeinen den Wert haben, der ihm bei geöffnetem Stromkreis zukommt. Denn eine Messung bei der Betätigung eines Elementes wird uns vielfach ganz unbestimmte Werte liefern, da sich der Zustand der Elektroden oder des Elektro-

[1]) Näheres: Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen S. 367. Über verfeinerte Potentiometer nach demselben Prinzip siehe: Jäger, Die Normalelemente. Wilh. Knapp, Halle a. S. 1902.

lyten ändert. Nun ist aber weder bei der elektrometrischen Messung noch insbesondere bei der galvanometrischen die Bedingung der Stromlosigkeit strenge erfüllt, denn jedes Instrument bedarf zur Anzeige einer bestimmten Elektrizitätsmenge, welche die zu prüfende Kombination zu liefern hat. Wir müssen also sorgfältig darauf achten, ob die nötige Elektrizitätsmenge nicht zu groß ist und der Gleichgewichtszustand, den wir messen, nicht wesentlich anders ist wie der, den wir zu messen glauben. Tatsächlich sind bei der Messung von Gaselementen und ähnlichen nicht selten grobe Irrtümer dadurch entstanden, daß der Empfindlichkeit der Galvanometer oder Kapazität der Elektrometer zu wenig Beachtung geschenkt worden ist.

Was schließlich die Normal-Elemente[1]) anlangt, so sind hauptsächlich folgende in Gebrauch:

1. Das sogenannte Helmholtzsche Calomel-Element, bestehend aus Zink, Zinkchloridlösung vom spez. Gew. 1,409 bei 15°, Calomel, Quecksilber. Dies Element hat, nach Vorschrift hergestellt, bei 15° (nahezu) die EMK 1 Volt; die Änderung der letzteren mit steigender Temperatur ist sehr gering, $= + 0{,}00007$ Volt pro 1°.

2. Das Clark-Element, bestehend aus Zink (besser 10 bis 15%iges Amalgam), Paste von Zinksulfat, Paste von Quecksilberoxydulsulfat, Quecksilber hat, nach Vorschrift der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hergestellt, eine EMK von $1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}000007\,(t - 15)^2$ Volt, wo t die Versuchstemperatur bedeutet.

3. Das Weston- oder Kadmium-Element, bestehend aus Kadmium (besser 10—13%iges Amalgam), Paste von Kadmiumsulfat, Paste von Quecksilberoxydulsulfat, Quecksilber hat, nach Vorschrift hergestellt, eine EMK von $1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20)$ Volt. Es hat vor dem Clark-Element den Vorteil, daß sein Temperaturkoëffizient nahezu Null ist.

Für genaue Messungen ist es empfehlenswert, sich von der Technischen Reichsanstalt ein Normalelement kommen zu lassen. Letztere aicht die EMK durch Bestimmung von Widerstand und Stromstärke.

---

[1]) Näheres: Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen S. 361, Jäger, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 485. 1902 und Jäger, Die Normalelemente, Wilh. Knapp, Halle a. S. 1902.

Umkehrbare und nicht umkehrbare Ketten. Jede Anordnung, bei der infolge sich vollziehender chemischer Reaktionen oder auch physikalischer Vorgänge, wie Diffusion usw., elektrische Energie geliefert werden kann, bezeichnet man mit dem Namen einer galvanischen Kette. Ob die Reaktion sich zwischen einem festen und einem flüssigen oder zwischen zwei flüssigen Körpern abspielt, kommt hierbei nicht in Betracht. Man kann nun sämtliche Ketten oder Elemente, wie man sie auch nennt, in zwei Klassen teilen: in umkehrbare und in nicht umkehrbare. Zur ersten Klasse gehört z. B. das Daniell-Element: Zink, Zinksulfatlösung, Kupfersulfatlösung, Kupfer. Denken wir uns die EMK des Daniell-Elementes durch eine gegengeschaltete gerade kompensiert. Verringern wir die letztere ein wenig, so betätigt sich das Daniell-Element, es geht Zink in Lösung und Kupfer wird ausgeschieden. Erhöhen wir die gegengeschaltete etwas über die des Daniell, so geht Kupfer in Lösung, und Zink wird ausgeschieden, und es stellt sich genau der ursprüngliche Zustand wieder her. Man kann, theoretisch gesprochen, von einem umkehrbaren Element sagen, daß die maximale bei seiner Betätigung (bei konstanter Temperatur) zu gewinnende elektrische Energie gerade genügt, um es in seinen Anfangszustand zurückzuführen. Damit ist zugleich seine Definition gegeben.

Ein Typus für ein nicht umkehrbares Element ist das zuerst von Volta angegebene: Zink, verdünnte Schwefelsäure, Silber. Läßt man dies Element sich betätigen, so geht Zink in Lösung, und an der Silberelektrode wird Wasserstoff ausgeschieden, der entweicht. Aus letzterem Umstand ist schon ersichtlich, daß der ursprüngliche Zustand nicht mehr herstellbar ist, wenn man einen Strom in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt. Es geht vielmehr dann Silber in Lösung, und Wasserstoff wird am Zink ausgeschieden.

Eine Eigenschaft der umkehrbaren Elemente ist, daß sie die EMK, die sie unmittelbar nach ihrer Zusammensetzung zeigen, bei nicht zu starker Inanspruchnahme auch nahezu beibehalten, so lange überhaupt noch Material für die nötigen chemischen Reaktionen vorhanden ist. Bei den nicht umkehrbaren dagegen sinkt die anfänglich höhere EMK; man spricht deswegen auch von unpolarisierbaren und von polarisierbaren Elementen. Die näheren Einzelheiten werden im Kapitel über

die Polarisation besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, daß ein nicht zu unedles Metall, das in eine Lösung taucht, die eine genügende Anzahl der betreffenden Metallionen enthält, am besten in eine gesättigte Lösung mit überschüssigem festem Bodenkörper, bei mäßiger Stromdichte[1]) eine unpolarisierbare Elektrode vorstellt. Beim Daniell-Element sind beide Elektroden und demnach auch die ganze Kette unpolarisierbar.

Wir werden uns im folgenden vorzugsweise mit den umkehrbaren Ketten beschäftigen, deren Verhältnisse bei dem heutigen Stande der Wissenschaft gut zu übersehen und auch zahlenmäßig zu verfolgen sind.

Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie II. Wir müssen jetzt die Frage beantworten: wie ist die von einem Element zu gewinnende elektrische Energie aus der chemischen Energie zu berechnen, oder besser gesagt, aus den Wärmetönungen der sich abspielenden Reaktionen, denn letztere bilden für uns heutzutage noch das Maß für die chemische Energie? Schon in der Einleitung (Seite 44) haben wir gesehen, daß die ursprünglich von Helmholtz und William Thomson gemachte Annahme, daß sich die betreffenden Wärmemengen glatt in elektrische Energie umsetzen, sich in der Folge als nicht stichhaltig erwiesen hat. Nur in vereinzelten, ganz bestimmten Fällen findet diese einfache Beziehung statt. Vor etwa 20 Jahren ist es den Bemühungen von Gibbs, Braun und Helmholtz gelungen, die vorhandene Gesetzmäßigkeit rechnerisch zu fassen.

Der erste Hauptsatz der Energetik sagt aus, daß keine Energie aus nichts erzeugt werden oder verschwinden kann, sondern daß die Gesamtsumme der Energie konstant ist.

Damit ist aber nichts über die Möglichkeit der Umwandlung der einen Energieart in die andere gesagt und nach dem ersten Hauptsatz allein erscheint es wohl möglich, Wärme von konstanter Temperatur in Arbeit zu verwandeln. Dann würden wir der teuren Kohlen als Brennmaterial nicht mehr bedürfen und z. B. einen Eisenbahnzug in Bewegung setzen

---

[1]) Unter Stromdichte versteht man die Stromstärke pro *qcm* der Elektrodenoberfläche. Während der Gesamtwert der Stromstärke an Anode und Kathode natürlich stets gleich sein muß, kann die Stromdichte je nach der Größe der einzelnen Elektrodenoberflächen stark variieren und man unterscheidet deswegen Anoden- und Kathodenstromdichte.

können, indem wir uns der Wärme der Umgebung als Energiequelle bedienten. Tatsächlich hat man nun aber gefunden, daß ein derartiges Perpetuum mobile zweiter Art nicht existiert, und hat aus dieser Erkenntnis heraus den II. Hauptsatz aufgestellt, der die unbeschränkte Verwandelbarkeit der Energie ausschließt. Clausius hat ihn durch die Worte ausgedrückt, daß Wärme nicht von selbst von niedrigerer auf höhere Temperatur übergehen könne. Nach Nernst ist folgende allgemeinere Fassung vorzuziehen: »Jeder Vorgang, der sich in einem beliebigen System von selbst, d. h. ohne Zufuhr von Energie in irgend einer Form abspielt, ist imstande, bei richtiger Ausnützung ein endliches Quantum äußerer Arbeit zu liefern.« Umgekehrt bedarf es einer Zufuhr von Arbeit, um einen derartig verlaufenden Vorgang rückgängig zu machen; beim Fehlen eines freiwillig verlaufenden Vorganges tritt überhaupt keine Arbeitsleistung ein; bei konstanter Temperatur z. B. keine Umwandlung von Wärme in Arbeit (bei Ausschluß jeder anderen Zustandsänderung). Es sei betont, daß beide Hauptsätze der Energetik Erfahrungssätze sind.

Man hat weiter ein großes Interesse daran, die maximale äußere Arbeit kennen zu lernen, die ein freiwillig verlaufender Vorgang liefert, denn diese Arbeit ist für die Charakterisierung des Vorganges wichtig. Andere Werte als den der maximalen Arbeit zu erforschen, lohnt offenbar nicht der Mühe, da diese unbestimmt sind und bis zur Null variieren können.

Eine nähere Überlegung lehrt, daß die maximale Arbeit erhalten wird, wenn der Vorgang umkehrbar oder reversibel geführt wird, oder mit anderen Worten derart, daß in jedem Augenblick, theoretisch gesprochen, Gleichgewicht herrscht.

Man kann nun einen Vorgang umkehrbar auf mehreren Wegen isotherm sich vollziehen lassen; sind die einzelnen maximalen Arbeiten dann gleich? Die Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art erfordert die Gleichheit, denn sonst könnte man es herstellen. Kennen wir also die maximale auf einem Wege zu gewinnende Arbeit, z. B. die auf osmotischem, so ist uns auch der Betrag der bei der Zustandsänderung zu gewinnenden maximalen elektrischen Energie und bei bekannter Stoffmenge nach dem Faradayschen Gesetz ohne weiteres die zugehörige EMK bekannt, da $\pi = \frac{\text{Energie}}{\text{Elektrizitätsmenge}}$ ist.

Daraus erhellt, wie wichtig es speziell für die Berechnung der elektromotorischen Kräfte ist, die maximale bei einem isothermen Vorgange zu gewinnende äußere Arbeit zu kennen, und wir werden von dieser Erkenntniß später Gebrauch machen. Wir können sie auch in der Form aussprechen, daß wir sagen: bei einem isothermen umkehrbar geleiteten Kreisprozeß ist die Summe der geleisteten Arbeit gleich Null.

Von ganz besonderem Interesse ist es nun aber, die auch für die Elektrochemie wichtige maximale Arbeit kennen zu lernen, die der Übergang einer bestimmten Wärmemenge von höherer auf niedere Temperatur zu leisten vermag, denn auch dieser Übergang ist, wie die Erfahrung lehrt, ein freiwillig verlaufender Vorgang. Um diese Arbeit zu ermitteln, müssen wir einen Prozeß ersinnen, der es uns ermöglicht, Wärme von höherer Temperatur umkehrbar auf niedere Temperatur zu bringen. Ein solcher läßt sich in der Tat unschwer finden. Als Wärmeüberträger bezw. als Vermittler für die Umsetzung von Wärme in Arbeit bedient man sich dabei eines idealen Gases, weil sich hier die Rechnungen besonders einfach gestalten. Wir müssen nämlich die Arbeitsgröße berechnen, die gewonnen wird, wenn ein Gas von dem Volum v und dem Druck p isotherm zum Volum v_1 und dem Druck p_1 übergeht. Diese Arbeitsgröße ist gleich der, die eine »ideale« Lösung von der Verdünnung v und dem osmotischen Druck p beim isothermen Übergange zur Verdünnung v_1 und dem osmotischen Druck p_1 liefert. Da wir letztere später häufig benötigen werden, ist die Ableitung von doppeltem Interesse und wir wollen näher darauf eingehen.

Haben wir in Berührung mit Flüssigkeit ein Grammmol eines gesättigten Dampfes vom Volum v und dem Druck p und dehnt sich das Volum isotherm unter dem konstanten Druck p bis zum Volum v_1 aus, so ist die dabei in maximo zu gewinnende Arbeit elementar leicht zu berechnen. Denken wir uns den Zuwachs, den das ursprüngliche Volum empfängt, in unendlich kleine Teilchen geteilt und nennen das einzelne Teilchen dv, so ist die Arbeit, die bei der Ausdehnung um dv gewonnen wird, gleich pdv, die Gesamtarbeit gleich $p\int_v^{v_1} dv$, d. h. gleich p mal der Summe dieser kleinen Teilchen dv, und zwar die Summe genommen über die Differenz von v_1 und v, also gleich

$p(v_1 - v)$. Ich verweise hierbei auf die Einleitung (Seite 3), wo auseinander gesetzt ist, daß das Produkt vp, demnach auch $(v_1 - v) \cdot p = v_2 p$, eine Arbeitsgröße darstellt.

In dem für uns in Betracht kommenden Fall liegt aber die Sache nicht ganz so einfach, da der Druck nicht konstant bleibt, sondern sich stetig mit fortschreitender Volumänderung auch ändert bis zum Drucke p_1. Wir haben jetzt nicht nur die dv zu summieren, sondern müssen die unendliche Anzahl der unendlich kleinen Arbeitsgrößen pdv summieren, wo p nicht mehr konstant, sondern eine »Funktion« von v ist, d. h. stets den zu dem betreffenden v gehörigen Wert besitzt. Wir schreiben

$$A = \int_v^{v_1} p dv.$$

p und v sind in bestimmter und uns bekannter Weise voneinander abhängig.

Für ein Grammol eines Gases gilt (s. S. 48).

$$pv = RT,$$
$$p = \frac{RT}{v}.$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für p und bringen gleichzeitig die konstanten Werte vor das Summenzeichen (Integralzeichen), so wird

$$A = RT \int_v^{v_1} \frac{dv}{v}.$$

Wir haben es jetzt nur noch mit einer Veränderlichen zu tun. Dieses Integral ist lösbar und es ist

$$A = RT \ln \frac{v_1}{v} = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{v_1}{v}.$$

Statt dessen kann man auch schreiben, da $\frac{v_1}{v} = \frac{p}{p_1}$ nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz ist:

$$A = RT \ln \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{p}{p_1};$$

ln bedeutet den natürlichen, log den dekadischen Logarithmus.

Wir ersehen aus der Formel, daß die zu gewinnende Arbeit proportional der absoluten Temperatur ist, und ferner, daß es nicht auf die absoluten Werte der Drucke bezw. Volumina,

sondern nur auf das beiderseitige Verhältnis ankommt. Der Betrag der Arbeit ist demnach z. B. derselbe, gleichgiltig, ob ein Mol eines Gases von 10 Atmosphärendruck auf 1 oder von 1 Atmosphärendruck auf $\frac{1}{10}$ Atmosphärendruck übergeht.

Es sei noch daran erinnert, daß, wenn wir A in mittleren Gramm-Kalorien haben wollen, $R = 1{,}99$, wenn wir es in Gramm-Zentimeter ausdrücken wollen, $R =$ (rund) 84800 und wenn wir es in Joule haben wollen $R = 8{,}31$, zu setzen ist.

Dehnt sich also ein Grammmol eines Gases derart aus, daß sein Druck auf $\frac{1}{100}$ sinkt, bezw. sein Volum auf das Hundertfache steigt, so kann bei $T = 290^0$ (17^0 C.) folgende maximale Arbeit dabei gewonnen werden:

$$A = \frac{1{,}99 \cdot 290}{0{,}4343} \log \frac{100}{1}\ g\text{-cal} = 2658\ g\text{-cal}.$$

$$A = \frac{84800 \cdot 290}{0{,}4343} \log \frac{100}{1}\ gcm = 113252 \cdot 10^8\ gcm.$$

Für n Grammmole ist die Arbeit n Mol so groß.

Erwähnt sei ferner, daß die Arbeit, die wir bei der isothermen Ausdehnung eines Gases gewinnen, nicht etwa der inneren Energie des Gases entnommen wird, sondern es wird der Umgebung die entsprechende Wärmemenge entzogen. Das Gas spielt also nur den Vermittler für die Umsetzung von Wärme in Arbeit (Seite 3, Anmkg.).

Wir sind jetzt imstande, den vorhin erwähnten Prozeß der umkehrbaren Wärmeübertragung auszuführen und die dabei ins Spiel kommenden Arbeitsgrößen bezw. Wärmemengen zu berechnen.

Zuerst komprimieren wir ein Grammmol eines Gases vom Volum v_1 bei der Temperatur T umkehrbar zum Volum v. Dabei muß die Arbeit

$$A = RT \ln \frac{v_1}{v}$$

verbraucht werden. Diese Arbeit setzt sich in Wärme um, die sich der Umgebung mitteilt, und die entstandene Wärmemenge hat nach dem ersten Hauptsatz den gleichen Betrag wie die geleistete Arbeit:

$$W = RT \ln \frac{v_1}{v}.$$

Nun denken wir uns das Gas in eine Umgebung von der Temperatur $T + dT$ gebracht; die hierbei vom Gase aufgenommene Wärmemenge m, die später bei der Temperatur T wieder abgegeben wird, ist im Verhältnis zu W so gering, daß wir sie vernachlässigen können. Da während der Erwärmung das Volum v konstant bleiben soll, wird äußere Arbeit nicht geleistet. Lassen wir jetzt das Gas sich vom Volum v zum Volum v_1 ausdehnen, so gewinnen wir die Arbeit

$$A_1 = R(T + dT)\ln\frac{v_1}{v} = RT\ln\frac{v_1}{v} + RdT\ln\frac{v_1}{v}.$$

Die gleiche in demselben Maß gemessene Wärmemenge ist der Umgebung entzogen worden:

$$W_1 = RT\ln\frac{v_1}{v} + RdT\ln\frac{v_1}{v}.$$

Bringen wir hierauf das Gas in eine Umgebung von der Temperatur T, so kommen wir nach Abgabe der oben erwähnten zu vernachlässigenden Wärmemenge m wieder in den Anfangszustand.

Betrachten wir des Gesamtergebnis, so finden wir, daß wir die Arbeit

$$A_1 - A = RdT\ln\frac{v_1}{v} = W\frac{dT}{T}$$

gewonnen haben. Die äquivalente Wärmemenge

$$W_1 - W = RdT\ln\frac{v_1}{v} = W\frac{dT}{T}$$

ist demnach in Arbeit umgesetzt worden, gleichzeitig aber (außer der vernachlässigten Wärmemenge m) die Wärmemenge

$$RT\ln\frac{v_1}{v}$$

bei der Temperatur $T + dT$ verschwunden und bei der Temperatur T wieder erhalten worden. Wir haben hier zwei voneinander abhängige Arten der Verwandlung zu gleicher Zeit; wir können eine bestimmte Wärmemenge (x) von der Temperatur $T + dT$ nur dann durch einen Kreisprozeß in Arbeit verwandeln, wenn gleichzeitig eine andere bestimmte Wärmemenge W von dieser Temperatur in eine solche von der Temperatur T übergeht; die Beziehung zwischen diesen Mengen ist

$$x = W\frac{dT}{T}.$$

Dies zunächst für ideale Gase abgeleitete Resultat gilt ganz allgemein; stets kann beim Übergang von Wärme von höherer Temperatur auf niedrigere bei Ausschluß jeder anderen Zustandsänderung nur ein Bruchteil in äußere Arbeit umgewandelt werden. Der Bruchteil steht zu dem Rest im günstigsten Fall in der durch obige Formel ausgedrückten Beziehung.

Zum besseren Verständnis dürfte vielleicht folgende Bemerkung von Nutzen sein. Der Übergang von Wärme von höherer Temperatur in solche von niedrigerer Temperatur ist in Parallele zu stellen mit der Transformation elektrischer Energie von hoher Spannung in solche von geringerer Spannung. $q \cdot \pi$ kann ich transformieren in $2\, q \cdot \frac{\pi}{2}$. Die Gesamtmenge der Energie bleibt bei der Transformation ungeändert, nur die beiden Faktoren der Energie ändern ihren Wert im umgekehrten Verhältnis. Die Temperatur T ist der Intensitätsfaktor der Wärmeenergie (Q), demnach $Q = y \cdot T$, wo y den unbekannten Kapazitätsfaktor ausmacht; da $y = \frac{Q}{T}$, erhält man: $Q = \frac{Q}{T} \cdot T$. Wärme von $T = 100$ kann ich schreiben; $\frac{Q}{100} \cdot 100$; Wärme von $T = 50$: $\frac{Q}{50} \cdot 50$. Der Kapazitätsfaktor hat den doppelten Wert bekommen, während der Intensitätsfaktor auf den halben zurückgegangen ist. $\frac{Q}{T}$ nennt man die Entropie, und wir sehen, daß ihr Wert wächst, je niedriger T wird.

Der Unterschied zwischen der Wärme und den frei verwandelbaren Energien besteht darin, daß bei letzteren eine Transformation in der einen oder anderen Richtung theoretisch gesprochen ohne Aufwand von Arbeit möglich ist, bei ersterer eine Umwandlung von niedrigerer in höhere Temperatur bei Ausschluß jeder anderen Zustandsänderung nur unter einem Verbrauch von Arbeit geschieht.

Wir wollen jetzt die eben gewonnene Erfahrung auf die umkehrbaren galvanischen Elemente anwenden. Wenn sich bei diesen die Wärmetönungen der sich im Element abspielenden Reaktionen vollkommen in elektrische Energie umsetzten, so

würden wir, wenn wir das Element, dessen innerer Widerstand Null sein soll, in ein Kalorimeter stellten, keine Wärmetönung in diesem wahrnehmen können, weil ja genau ebensoviel Energie, wie geliefert wird, draußen im Stromkreise als elektrische Energie, die in Arbeit umgesetzt werden mag, verbraucht wird. In der Tat besteht diese einfache Beziehung meistens nicht, und deswegen nehmen wir im Kalorimeter eine Wärmetönung wahr.

Denken wir uns bei der Temperatur T ein umkehrbares Element von der EMK π und lassen die Elektrizitätsmenge F hindurchgehen, so beträgt die in maximo vom Elemente gelieferte elektrische Energie $F\pi$. Die Summe der zugehörigen Reaktionswärmen sei Q. Das Element arbeite unter Wärmeabsorption; die absorbierte Menge muß dann nach dem ersten Hauptsatz den Betrag $F\pi - Q$ haben. Die Temperatur werde auf dT erhöht und F in der entgegengesetzten Richtung durchgeschickt bei der veränderten EMK $\pi + d\pi$. Dabei muß die Arbeit $F(\pi + d\pi)$ aufgewendet werden. Die zugehörige Summe der Reaktionswärmen, die bei dem rückwärts geleiteten Vorgang jetzt verbraucht werden, hat sich mit der Temperatur auch ein wenig geändert und ist jetzt $Q + dQ$. Die Wärmeentwickelung im Element ist nun gleich der Differenz der aufgewendeten elektrischen Energie und der für den chemischen Vorgang verbrauchten Wärme, also gleich

$$F\pi + Fd\pi - (Q + dQ).$$

Bringen wir hierauf das Element wieder auf die Temperatur T, so ist es in den Anfangszustand zurückgekehrt.

Zusammengefaßt ist bei diesem Kreisprozeß die Arbeit $Fd\pi$ geleistet worden; ferner haben wir bei der Temperatur T die Wärmemenge $F\pi - Q$ verloren, bei der Temperatur $T + dT$ die Wärmemenge $Fd\pi + F\pi - (Q + dQ)$, die wir ohne merklichen Fehler der obigen gleichsetzen können, erhalten, sodaß insgesamt die Wärmemenge $F\pi - Q$ von der Temperatur T auf die Temperatur $T + dT$ gehoben worden ist. Umgekehrt muß natürlich, um die Wärmemenge $Fd\pi$ in Arbeit zu verwandeln, die Wärmemenge $F\pi - Q$ von $T + dT$ auf T fallen. Deshalb gilt nach Seite 137:

$$Fd\pi = (F\pi - Q)\frac{dT}{T} \qquad (1)$$

$$F\pi - Q = FT\frac{d\pi}{dT} \qquad (2)$$

$$\pi = \frac{Q}{F} + T\frac{d\pi}{dT} \qquad (3)$$

Da wir Q aus den thermochemischen Daten kennen (die Zahlen gelten stets pro Grammäquivalent bezw. -Mol; die austretenden Wärmemengen werden positiv gerechnet) oder bestimmen können, so sind wir imstande, mit Hilfe des experimentell bestimmten Temperaturkoëffizienten, d. h. der Änderung der EMK dividiert durch das zugehörige Temperaturintervall, die maximale vom Element zu gewinnende elektrische Energie oder seine EMK zu berechnen.

Ist der Temperaturkoëffizient positiv, d. h. steigt die EMK mit der Temperatur, so ist nach (2) $F\pi$ größer als Q: Das Element kühlt sich bei seiner Betätigung ab und nimmt Wärme aus der Umgebung auf. Ist der Temperaturkoëffizient dagegen negativ, so ist $F\pi$ kleiner als Q, und das Element erwärmt sich. Ist endlich der Temperaturkoëffizient Null, so wird die Reaktionswärme glatt in elektrische Energie umgesetzt, und das Element selbst zeigt keine Wärmetönung. Letzteren Fall fanden wir angenähert beim Daniell-Element realisiert.

Es mag hier nochmals hervorgehoben werden, daß die Wärmetönungen der chemischen Reaktionen keinen strengen Maßstab für die bei einem umkehrbaren Element zu gewinnende elektrische Energie liefern, daß sie uns aber in verhältnismäßig vielen Fällen angenähert eine Schätzung für die elektrische Energie geben, wie die Erfahrung gezeigt hat, weil nämlich $\frac{d\pi}{dT}$ häufig sehr klein im Verhältnis zu Q ist und daher in Gleichung 3 vernachlässigt werden kann.

Obige v. Helmholtzsche Formel ist von Czapski und Gockel einer mehr qualitativen, von Jahn und anderen einer quantitativen Prüfung unterworfen und bestätigt gefunden worden. Einzelne scheinbare Ausnahmen beruhten, wie später Nernst nachwies, auf falsch angenommenen Werten für die Bildungswärmen von Quecksilberverbindungen.

Zur Erläuterung gebe ich einige der von Jahn[1]) und Bugarszky[2]) gefundenen Werte:

[1]) Wiedemanns Annalen **50**, 189. 1893.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **14**, 145. 1897.

	El. Kr. bei 0° in Volt	Änderung der El. Kr. pro 1° = $\frac{d\pi}{dT}$	Elektr. Energie in cal $2\pi F$	Reaktionswärme in cal Q	Wärmetönung im Element berechn. m. Hilfe von $\frac{d\pi}{dT}$	$Q-2\pi F$
Cu, $CuSO_4 + 100 H_2O$, $ZnSO_4 + 100 H_2O$, Zn.	1,0962	+0,000034	50526	50110	— 428	— 416
Ag, Ag Cl, $ZnCl_2 + 100 H_2O$, Zn.	1,015	—0,000402	46907	52046	+ 5082	+ 5139
Ag, Ag Br, $ZnBr_2 + 25 H_2O$, Zn.	0,828	—0,000105	38276	39764	+ 1326	+ 1488
Hg, HgCl + 0,01 n K Cl, 1 n KNO_3, 0,01 n KOH + Hg_2O, Hg.	0,1483 (t = 18,5°)	+0,000837	7566	—3280	—11276	—10846

Die in Kalorien ausgedrückten Zahlen gelten für den Umsatz von 2 Grammäquivalenten.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den auf zwei verschiedene Arten erhaltenen Werten für die im Element selbst stattfindende Wärmetönung in allen Fällen befriedigend. Besonders interessant ist der letzte Versuch, bei dem der den Strom liefernde freiwillig verlaufende chemische Prozeß endotherm ist und das Element unter Wärmeaufnahme arbeitet; er bildet in erster Linie einen schlagenden Beweis für die Unrichtigkeit der Annahme, daß die Reaktionswärme ein Maß für die zu gewinnende Arbeit ist.

Auch für Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten bei hohen Temperaturen hat sich die Formel bewährt.

Es ist vielleicht noch nötig ein Wort über die Art zu sagen, wie man die elektrische Energie bestimmen kann. Dies kann z. B. in der Weise geschehen, daß man das Element durch einen großen äußeren Widerstand schließt, gegen den der innere Widerstand des Elementes selbst ganz verschwindet. Dann läßt man die elektrische Energie sich in Wärme umsetzen; die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge ist nach dem Jouleschen Gesetz (S. 14) $= WJ^2$, wo W den Widerstand, J die Stromstärke bedeutet. Durch Messung der Stromstärke erfährt man also bei bekanntem Widerstand die in der Zeiteinheit vom Element gelieferte elektrische Energie und kann dann leicht berechnen, welche Energie geliefert wird, wenn F oder $2F$ durch den Querschnitt gegangen sind, d. h. wenn ein oder zwei Äquivalente der im Element vorhandenen Stoffe sich umgesetzt haben. Da

der innere Widerstand des Elementes selbst ganz gegen den äußeren verschwindet, so ist der auf das Element entfallende Anteil der Jouleschen Wärme äußerst gering und kann außer Betracht bleiben. Die im Kalorimeter gemessene Wärmetönung des Elementes hat natürlich mit dieser Jouleschen Wärme, die mir nur das Maß für die elektrische Energie abgibt, nichts zu tun, sie ist gleich der Differenz der im äußeren Stromkreis durch die elektrische Energie erzeugten Jouleschen Wärme und der Reaktionswärme der sich im Element abspielenden Prozesse.

Die vorhin abgeleitete Formel ermöglicht es uns, die elektromotorische Kraft einer Kette aus der Kenntnis der Reaktionswärme und des Temperaturkoeffizienten zu berechnen. Dies ist jedoch nicht der einzige Weg, den wir gehen können; wir gelangen heutzutage noch auf andere Art zur Kenntnis von elektromotorischen Kräften umkehrbarer Ketten. Die Andeutung dazu ist bereits auf S. 133, 134 gegeben.

Bevor wir zu dieser Berechnung übergehen, wollen wir uns erst über den von Nernst[1] eingeführten Begriff der »elektrolytischen Lösungstension«, wofür wir mit Ostwald anschaulicher elektrolytischer Lösungsdruck sagen, Klarheit verschaffen.

Elektrolytischer Lösungsdruck. Der Ausdruck »Dampfdruck einer Körpers« ist einem jeden geläufig. Wir verstehen darunter das Bestreben eines Stoffes, in den Dampfzustand überzugehen. Lassen wir z. B. Wasser bei bestimmter Temperatur in einem langen zylindrischen Gefäß verdampfen, in dem über dem Wasser ein luftdicht schließender Stempel gleiten kann, so wird, wenn auf dem Stempel ein geringerer Druck lastet, als der Dampfdruck des Wassers, der Stempel sich nach außen bewegen und mehr Wasser in Dampf übergehen. Erst bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird Gleichgewicht eintreten, der Stempel wird jetzt (nach Herstellung des Gleichgewichts zwischen Wasser und Dampf) in jede beliebige Lage gebracht in dieser verharren. Wird der Druck nur ein wenig erhöht, so wird der ganze Dampf in Wasser verwandelt, wird er nur ein wenig erniedrigt, so wird alles Wasser in Dampf verwandelt. Die im Gleichgewichtszustande vorhandene Belastung des Stempels gibt mir den Wert für den Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 129. 1889.

In derselben Weise wie vom Dampfdruck sprechen wir von dem »Lösungsdruck« eines Stoffes; wir verstehen darunter das Bestreben eines Stoffes, z. B. des Zuckers, in den gelösten Zustand überzugehen, und wir können diesen Druck in derselben Weise messen wie den Dampfdruck. Wir brauchen uns dazu nur nachstehender Vorrichtung zu bedienen. Am Boden eines Gefäßes liege der feste Körper *A* im Überschuß, darüber stehe die gesättigte Lösung *B* und in *C* befinde sich reines Wasser. *s* stelle einen halbdurchlässigen, d. h. einen nur für Wasser, nicht für den gelösten Stoff durchlässigen Stempel vor. Wird *s* belastet, so kommt es auf die Größe dieser Belastung an, ob sich dieser Stempel und in welcher Richtung er sich bewegen wird. Ist die Belastung geringer als der von den gelösten Teilchen herrührende Druck, der »osmotische Druck«, so wird *s* in die Höhe gehen, Wasser wird durch den Stempel dringen, die Lösung *B* dadurch verdünnt werden und somit frische Substanz *A* auflösen. Ist sie größer, so wird *s* sinken, Wasser aus *B* nach *C* herübertreten, die Lösung *B* dadurch übersättigt werden und demnach den festen Stoff *A* ausscheiden. Nur bei einer einzigen Belastung wird Gleichgewicht stattfinden und der Stempel in jeder Lage verharren. Die Verhältnisse liegen hier, wie ersichtlich, ganz analog wie für den Dampfdruck des Wassers, und die Größe der beim Gleichgewicht vorhandenen Belastung gibt mir auch hier direkt den »Lösungsdruck« des Stoffes bei der jeweiligen Temperatur.

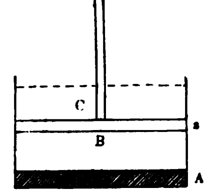


Fig. 22.

Wie aus diesen Auseinandersetzungen ersichtlich, verstehen wir also, um es zu wiederholen, unter dem Dampfdruck des Wassers den Druck, den der im Gleichgewicht mit dem flüssigen Wasser befindliche Dampf, der »gesättigte Dampf«, ausübt, und unter dem »Lösungsdruck« eines Stoffes den osmotischen Druck, den die im Gleichgewicht mit dem Stoff befindliche Lösung, die »gesättigte Lösung«, ausübt.

Dieselbe Vorstellung kann man schließlich auf den Übergang von Stoffen, in erster Linie von Elementen und speziell Metallen, in den Ionenzustand übertragen. Wasserstoff und die Metalle sind nur fähig, positive elementare Ionen zu liefern, Chlor, Brom, Jod usw. können wiederum nur negative geben. Zur Bestimmung der Größe des »elektrolytischen Lösungsdruckes«

gelangen wir nun genau auf die gleiche Weise wie wir zum gewöhnlichen Lösungsdruck gelangt sind. Wir denken uns den Stoff in Berührung mit Wasser, das mit den betreffenden Ionen gesättigt ist, und darüber einen für die Ionen undurchlässigen Stempel, der die gesättigte Lösung vom Wasser trennt. Nur bei einer bestimmten Belastung des Stempels wird dem osmotischen Druck der Ionen das Gleichgewicht gehalten werden, und keine Ionen werden aus dem Stoff in die Lösung eintreten oder aus der Lösung heraustreten können, und diese Belastung stellt den Wert für den »elektrolytischen Lösungsdruck« vor; letzterer wird allgemein mit P bezeichnet und also ausgedrückt durch den gleich großen entgegenwirkenden osmotischen Druck der Ionen.

In Wirklichkeit ist der letzte Fall in der angegebenen Weise nicht durchführbar, da positive und negative Ionen allein niemals in beträchtlicher Menge auftreten können; dies kann uns jedoch für die Erläuterung des obigen Begriffes gleichgültig sein.

Wir wollen nun weiter sehen, wie wir uns das Zustandekommen einer Potentialdifferenz bei der Berührung von festem Stoff und Flüssigkeit vorzustellen haben. Tauchen wir ein Metall in reines Wasser, so werden infolge des »elektrolytischen Lösungsdruckes« einige Metallionen entstehen; dadurch wird gleichzeitig das Metall negativ elektrisch, da bei Entstehung von elektrischer Energie beide Arten von Elektrizität gleichzeitig entstehen müssen. Die Lösung wird demnach positiv, das Metall negativ elektrisch, es bildet sich an der Berührungsstelle eine sogenannte elektrische Doppelschicht aus; die mit positiver Ladung in die Lösung gesandten Ionen und das negative Metall ziehen einander an, oder mit anderen Worten, es entsteht eine Potentialdifferenz. Der Lösungsdruck ist nun bestrebt immer mehr Ionen in die Lösung zu treiben, die elektrostatische Anziehung der Doppelschicht wirkt dem entgegen, und es wird offenbar Gleichgewicht eintreten, wenn beide entgegenwirkenden Größen einander gleich sind. Da an den Ionen große Elektrizitätsmengen haften, tritt dieser Gleichgewichtszustand schon ein, nachdem eine unwägbare Menge Ionen in das Wasser übergetreten ist. Wenn wir es mit reinem Wasser zu tun haben, wird also die Stärke der Doppelschicht oder der Potentialdifferenz nur von der Größe des Lösungsdruckes bestimmt sein. Haben wir jedoch ein Metall in der Lösung eines seiner Salze, so haben wir hierin Metall-

ionen. Der osmotische Druck dieser Ionen widersetzt sich dem Eintreten neuer gleichartiger Ionen, und es kann hier der Fall eintreten, daß der osmotische Druck der Metallionen gerade dem elektrolytischen Lösungsdruck das Gleichgewicht hält; dann wird das Metall keine Ionen aussenden, es wird sich auch nicht elektrisch laden, kurz es wird sich unter diesen Umständen keine Doppelschicht ausbilden. Auf die Natur der negativen Ionen kommt es hier nicht an, diese spielen weiter keine Rolle.

Hat der osmotische Druck der Metallionen einen anderen Wert, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem der Lösungsdruck größer oder kleiner ist als der erstere. Im ersten Fall werden wie bei reinem Wasser Ionen aus dem Metall in die Lösung treten, und es wird sich eine elektrische Doppelschicht ausbilden. Doch wird die letztere nicht so stark sein, wie bei reinem Wasser, es werden nicht soviel Ionen in die Lösung treten können, weil der osmotische Druck der in der Lösung bereits vorhandenen Metallionen dem elektrolytischen Lösungsdruck schon entgegenwirkt.

Im anderen Fall werden Ionen aus der Lösung heraustreten, sich auf dem Metall als Metall niederschlagen und ihre positive Elektrizität an das Metall abgeben. Dadurch wird letzteres positiv geladen, die Lösung, die vorher gleichviel positive und negative Ionen enthielt, wird negativ elektrisch, es bildet sich wiederum eine elektrische Doppelschicht aus, deren Anziehung dem zuerst übermächtigen osmotischen Druck entgegenwirkt und sich zum elektrolytischen Lösungsdruck addiert. Dies geht solange vor sich, bis Gleichgewicht vorhanden ist. Auch hier sind die Mengen Ionen, die sich unelektrisch niederschlagen, unwägbar[1]) und die Stärke der elektrischen Doppelschicht und der durch sie bedingten elektrostatischen Anziehung ist naturgemäß abhängig von dem osmotischen Druck der in der Lösung befindlichen Metallionen.

Wir haben also zusammengefaßt drei Fälle zu unterscheiden.

Ist $$P = p,$$

wo p den osmotischen Druck der betreffenden Metallionen bedeutet, so herrscht Gleichgewicht, und keine Doppelschicht und Potentialdifferenz ist vorhanden.

---

[1]) F. Krüger, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 18. 1900.

Ist $P > p$,

so ist das Metall negativ elektrisch geladen und die Lösung positiv; die elektrostatische Anziehung wirkt dem Lösungsdruck entgegen.

Ist endlich $P < p$,

so ist das Metall positiv elektrisch und die Lösung negativ elektrisch geladen. Die elektrostatische Anziehung wirkt im Sinne des Lösungsdruckes.

Wenn wir nun die tatsächlichen Verhältnisse betrachten, so finden wir, wie später ersichtlich wird, daß die sogenannten unedlen Metalle, die Alkalimetalle usw. bis zum Zink, Kadmium, Kobalt, Nickel und Eisen, sich in den Lösungen ihrer Salze stets negativ laden. Dies bedeutet, daß ihr Lösungsdruck einen so hohen Wert hat, daß wir wegen der beschränkten Löslichkeit der Salze niemals den osmotischen Druck der Metallionen so hoch treiben können, daß er dem Lösungsdruck das Gleichgewicht hält. Bei den edlen Metallen Silber, Quecksilber usw. finden wir gewöhnlich das Metall positiv geladen in der Lösung eines seiner Salze. Hier ist der Lösungsdruck des Metalles gering; nur wenn wir sehr ionenarme Lösungen nehmen, ihren osmotischen Druck also bis auf eine ganz geringe Größe vermindern, können wir auch diese Metalle negativ geladen bekommen.

Haben wir einen Stoff, der negative Ionen liefert, z. B. Chlor, so herrscht vollkommene Analogie. Ist der osmotische Druck der Chlorionen größer als der elektrolytische Lösungsdruck, so werden Chlorionen in den Zustand des gewöhnlichen Chlors übergehen, und die »Chlorelektrode« wird negativ elektrisch; im anderen Fall ladet sie sich positiv elektrisch. In Wirklichkeit haben, so viel wir wissen, alle negative Ionen liefernden Elemente einen hohen Lösungsdruck.

Wir haben bisher von dem elektrolytischen Lösungsdruck eines Stoffes gesprochen, als ob er eine konstante Größe vorstelle. Er ist jedoch, ebenso wie Dampfdruck und gewöhnlicher Lösungsdruck, nur unter bestimmten Umständen konstant: nur wenn Temperatur und Konzentration des in Frage kommenden, das wirksame Elektrodenmaterial bildenden Stoffes ungeändert bleiben.

Daß der Dampfdruck des Wassers mit der Temperatur stark wechselt, ist allgemein bekannt; weniger bekannt dürfte es sein, daß er auch von der Konzentration des Wassers abhängt und zwar mit steigender Konzentration größer wird. Ich erinnere

zuerst daran, daß, wenn zwei Gefäße mit Wasser in einem geschlossenen Raume ungleich hoch stehen, das Wasser aus dem höher stehenden Gefäß allmählich in das niedriger stehende überdestilliert. Denn das Wasser im ersten Gefäß befindet sich mit dem darüberstehenden Wasserdampf im Gleichgewicht, auf das Wasser im zweiten Gefäß drückt aber außerdem noch das Gewicht der Wasserdampfsäule von der Höhe h, wenn h die Höhendifferenz der beiden Gefäße ist, und der Gesamtdruck ist größer als dem Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und Dampf entspricht, deswegen erfolgt hier Kondensation. Dadurch wird wieder der Gleichgewichtszustand für das im oberen Gefäß befindliche Wasser gestört, letzteres verdampft zum Teil und so fort, bis alles Wasser sich im unteren Gefäß angesammelt hat.

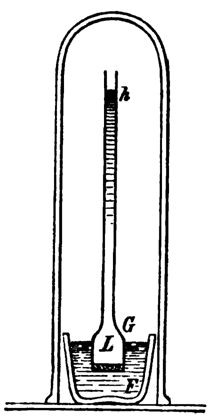


Fig. 23.

In nebenstehender Figur[1]) befinde sich in F reines Wasser, in L irgend eine Lösung, die durch eine halbdurchlässige Membran vom reinen Wasser getrennt sei. Beide Flüssigkeiten seien miteinander osmotisch im Gleichgewicht. Dann muß der Dampfdruck an der Oberfläche der Lösung (p_1) kleiner sein als der Dampfdruck des Wassers in F (p), und zwar muß sein $p_1 + x = p$, wo x das Gewicht der Wasserdampfsäule darstellt, deren Höhe gleich der Niveaudifferenz der beiden Flüssigkeiten ist. Lägen die Verhältnisse anders, so würde Wasser von der einen Oberfläche zur anderen überdestillieren, dadurch würde das osmotische Gleichgewicht gestört, es würde Wasser durch die halbdurchlässige Membran in einer Richtung hindurchgehen, um den früheren osmotischen Gleichgewichtszustand wieder herzustellen usw., kurz wir würden einen dauernden Kreisprozeß bekommen, bei dem wir in unbegrenzter Menge Wärme bei konstanter Temperatur der Umgebung in Arbeit verwandeln könnten (bei der Destillation des Wasserdampfes), und dies ist nach dem zweiten Hauptsatz der Energetik unmöglich.

Schließe ich das Steigrohr oben durch eine Membran, die nur für Wasserdampf durchlässig sein soll, und bringe zwischen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 115. 1889.

diese Membran und die Flüssigkeitsoberfläche eine gewisse Gasmenge, die unlöslich in der Flüssigkeit ist, so wird diese einen Druck ausüben. Die Oberfläche wird sinken müssen. Wiederum muß die Bedingung für das Gleichgewicht lauten, daß der Dampfdruck an der Oberfläche der Lösung p_1' vermehrt um den Druck der Wasserdampfsäule h', deren Höhe der Differenz der beiden Niveaus gleich ist, den Druckwert des reinen Wassers ausmacht. Nun ist p gleich geblieben, h' ist kleiner als h, demnach muß p_1' größer als p_1 sein, d. h. die »gedrückte« Oberfläche, an der das Wasser in größerer Konzentration vorhanden ist, hat einen größeren Dampfdruck, als wenn das Wasser unter geringerem äußeren Druck steht. Die Zunahme des Dampfdruckes wird offenbar dem auf der Oberfläche lastenden Druck proportional sein.[1])

Auch von dem gewöhnlichen Lösungsdruck wissen wir, daß die Konzentration des Stoffes eine große Rolle spielt. Dies beweist das Henrysche Gesetz, nach dem die Löslichkeit eines Gases in hohem Maße vom Druck, d. i. von seiner Konzentration, abhängig ist, sie ist letzterer proportional, Löslichkeit und Lösungsdruck sind aber sich deckende Begriffe.

Was von dem Dampfdruck und dem Lösungsdruck gesagt ist, läßt sich nun ganz auf den elektrolytischen Lösungsdruck übertragen, und wir werden Ketten kennen lernen, die eine gewisse elektromotorische Kraft besitzen, welche nur von den verschiedenen Konzentrationen der aus gleichem Material bestehenden, die Ionen liefernden Stoffe herrührt. Von festen Stoffen freilich kennen wir für gewöhnlich nur einen Konzentrationszustand, und demgemäß haben diese einen einzigen bestimmten elektrolytischen Lösungsdruck. Daß aber auch hier unter besonderen Umständen Konzentrationsverschiedenheiten auftreten können, davon kann erst später die Rede sein.

Mit dem Wechsel des Lösungsmittels ändert sich, gleichwie die Löslichkeit, auch der elektrolytische Lösungsdruck, doch ergeben Überlegungen, die von Luther[2]) angestellt sind, das Resultat, daß das Verhältnis der Lösungsdrucke verschie-

---

[1]) Letztere Überlegungen sind von Des Coudres und dem Verfasser gemeinsam angestellt worden, bevor die den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von Schiller (Wied. Ann. **53**, 396. 1894) erschien. Sich daran anschließende Experimente sind äußerer Verhältnisse wegen nicht zum Abschluß gekommen.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 496. 1902.

dener Metalle unabhängig vom Lösungsmittel stets den gleichen Wert hat.

Mit Änderung der Temperatur ist der elektrolytische Lösungsdruck ebenfalls veränderlich.

Berechnung von elektromotorischen Kräften, die an der Grenzfläche umkehrbarer Elektroden auftreten. Die bei Berührung einer umkehrbaren Elektrode mit einer Flüssigkeit auftretende Potentialdifferenz können wir nach dem Vorgange von Nernst leicht berechnen, und wir werden dabei zugleich sehen, welche mathematische Bedeutung dem elektrolytischen Lösungsdruck zukommt.

π sei die gesuchte Potentialdifferenz und p der osmotische Druck der zu der Elektrode gehörigen (einwertigen) Ionen; es sei bemerkt, daß es nur auf den Druck der zugehörigen Ionen ankommt, z. B. wenn es sich um Silber handelt, nur auf den der Silberionen. Wir wollen nun folgenden isothermen umkehrbaren Kreisprozeß ausführen. Wir lassen die Elektrizitätsmenge F bei der Potentialdifferenz π von der Elektrode in die Lösung mit dem osmotischen Ionendruck p übergehen, wobei das System uns die maximale Arbeit $F\pi$ liefert. Sodann bringen wir das in Lösung gegangene Grammäquivalent Ionen, das das Volum v einnimmt, auf das Volum $v + dv$, wobei wir die Arbeit $p\,dv$ unter Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung gewinnen. Der osmotische Druck sei jetzt $p - dp$, der Potentialsprung der Elektrode in dieser Lösung $\pi + d\pi$ und die Arbeit, die wir aufwenden müssen, um unter den neuen Verhältnissen ein Grammäquivalent auszuscheiden, demnach $F(\pi + d\pi)$. Summieren wir jetzt nach Beendigung des Kreisprozesses die einzelnen Arbeitsgrößen, indem wir die vom System geleisteten mit $+$, die andern mit $-$ bezeichnen, so muß die Summe Null ergeben:

$$F\pi + p\,dv - F(\pi + d\pi) = 0, \text{ demnach } F\,d\pi = p\,dv.$$

Da bei konstanter Temperatur nach dem Boyleschen Gesetz $p\,dv + v\,dp = 0$ und $v = \frac{RT}{p}$ ist, so folgt $F\,d\pi = -v\,dp = -RT\frac{dp}{p}$, oder nach Integration $\pi = -\frac{RT}{F}\ln p + \text{const.}$

Wir können statt dieser Konstanten den Logarithmus einer andern Konstanten P, multipliziert mit $\frac{RT}{F}$, setzen und erhalten

$$\pi = -\frac{RT}{F}\ln p + \frac{RT}{F}\ln P = \frac{RT}{F}\ln\frac{P}{p}.$$

Ist $P = p$, dann ist $\pi = 0$; diese Konstante P bekommt eine anschauliche Bedeutung, indem wir sie als elektrolytischen Lösungsdruck auffassen.

Ist das Ion nicht einwertig, sondern mehrwertig, so tritt pro Grammion die elektrische Arbeit $n_e\ \pi\ F$ auf, wo n_e die Wertigkeit bedeutet. Es folgt hieraus

$$\pi = \frac{RT}{n_e F}\ln\frac{P}{p}.$$

Um π in Volt zu bekommen, müssen wir R in elektrischen Einheiten ausdrücken:

$$\pi = \frac{4{,}177 \cdot 1{,}99}{n_e \cdot 0{,}4343 \cdot 96580}\, T \log\frac{P}{p} = \frac{0{,}000198}{n_e}\, T \log\frac{P}{p}\ \text{Volt}.$$

Nehmen wir Zimmertemperatur von 17° C., so ist $T = 290$ und

$$\pi = \frac{0{,}0575}{n_e}\log\frac{P}{p}\ \text{Volt}.$$

Diese Gleichung ist für die Theorie der umkehrbaren Ketten fundamental.

Wenn wir eine galvanische Kette aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten betrachten, z. B. das Daniell-Element: Zink, Zinksulfat, Kupfersulfat, Kupfer, und den Schließungskreis des elektrischen Stromes völlig aus Kupfer wählen, so haben wir vier Stellen, an denen Potentialdifferenzen vorhanden sind:

1. An der Berührungsstelle der beiden Metalle.
2. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten.
3. und 4. An der Berührungsstelle der beiden Elektroden mit den Flüssigkeiten.

Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Metalle können wir als zu gering fast stets außer Betracht lassen, häufig auch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende; wir werden diese Größen bald berechnen lernen. Vorläufig wollen wir nur die an den Berührungsstellen der Elektroden mit den Flüssigkeiten vorhandenen in Rechnung ziehen. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich aus diesen beiden Größen zusammen und ist demnach bei 17° C.

$$\pi = \frac{0{,}0575}{n_e}\log\frac{P}{p} - \frac{0{,}0575}{n_{e1}}\log\frac{P_1}{p_1}\ \text{Volt},$$

wo P den elektrolytischen Lösungsdruck des einen Stoffes, p und n_e den osmotischen Druck und die Wertigkeit der zugehörigen Ionen, P_1, p_1, n_{e1} das Gleiche in Bezug auf den anderen Stoff bedeuten. Das Minuszeichen rührt daher, daß die einen Ionen in die Lösung hereintreten, während gleichzeitig die anderen die Lösung verlassen; die Zinkionen entstehen, und gleichzeitig werden ebenso viel Kupferionen an der anderen Elektrode ausgeschieden; stets müssen ja gleichviel positive und negative Ionen in der Lösung vorhanden sein.

Wir wollen jetzt zur Betrachtung spezieller Fälle übergehen.

Konzentrationsketten.

1. Verschiedene Konzentrationen der die Ionen liefernden Stoffe.

a) Denken wir uns eine Kette gebildet aus zwei verschieden konzentrierten verdünnten Amalgamen desselben Metalls, z. B. von Zink, und einer Lösung, die das Salz des das Amalgam bildenden Metalles enthält, z. B. von Zinksulfat, so wird die elektromotorische Kraft dieser Kette nach dem vorigen bei der Temperatur T sein

$$\pi = \frac{0{,}000198}{2} T \log \frac{P}{p} - \frac{0{,}000198}{2} T \log \frac{P_1}{p} \text{ Volt,}$$

wenn wir mit P und P_1 die elektrolytischen Lösungsdrucke im konzentrierteren und verdünnteren Amalgam und mit p die Konzentration der Zinkionen in der Lösung bezeichnen.

Hieraus folgt

$$\pi = \frac{0{,}000198}{2} T \log \frac{P}{P_1} \text{ Volt.}$$

Die verdünnten Amalgame können wir ansehen als Lösungen, Quecksilber ist das Lösungsmittel und Zink der gelöste Stoff. Dem Zink kommt dann wie jedem gelösten Stoff ein bestimmter osmotischer Druck zu, der, da die Lösungen verschieden konzentriert sind, in beiden verschieden groß ist. Wir machen weiterhin die Annahme, daß die elektrolytischen Lösungsdrucke der beiden Amalgame den osmotischen Drucken des gelösten Zinks, und da diese ihrerseits sich wie die Konzentrationen verhalten, auch den letzteren proportional seien.[1]) Dann bekommen wir

[1]) Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der, daß die gelösten Stoffe im Quecksilber einatomiges Molekulargewicht haben, wie die Er-

$$\pi = \frac{0,000198}{2} T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt},$$

wo c und c_1 die Zinkkonzentrationen der Amalgame vorstellen. Die auf diese Weise berechneten Werte von π stimmen mit den von G. Meyer experimentell bestimmten gut überein, wie nachstehende Zahlen lehren.[1])

Zinkamalgam in Zinksulfatlösung.

T	c	c_1	π beob.	π berech.
11,6°	0,003366	0,00011305	0,0419 V.	0,0416 V.
18,0°	0,003366	0,00011305	0,0433 »	0,0425 »
12,4°	0,002280	0,0000608	0,0474 »	0,0445 »
60,0°	0,002280	0,0000608	0,0520 »	0,0519 »

Kadmiumamalgam mit Jodkadmiumlösung.

T	c	c_1	π beob.	π berech.
16,3°	0,0017705	0,00005304	0,0433 V.	0,0440 V.
60,1°	0,0017705	0,00005304	0,0562 »	0,0507 »
13,0°	0,0005937	0,00007035	0,0260 »	0,0262 »

Kupferamalgam in Kupfersulfatlösung.

T	c	c_1	π beob.	π berech.
17,3°	0,0003874	0,00009587	0,01815 V.	0,0176 V.
20,8°	0,0004472	0,00016645	0,0124 »	0,0125 »

Wir können auch noch auf einem zweiten Wege zur Berechnung der elektromotorischen Kraft π der Kette kommen, bei dem wir des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes nicht bedürfen. Betrachten wir den Vorgang in der Kette während ihrer Betätigung, so besteht er darin, daß das Zink aus dem konzentrierteren Amalgam in die Lösung übergeht, während sich Zink aus der Lösung an dem weniger konzentrierten Amalgam ausscheidet. In Summa wird nur Zink aus dem konzentrierten Amalgam in das verdünnte übertragen, d. h. Zink von dem osmotischen Druck p oder der proportionalen

---

örterungen bei den aus Gasen gebildeten Konzentrationsketten lehren. Nimmt man an, daß sich Verbindungen der gelösten Stoffe mit Quecksilber von der Form $M.Hg_m$ bilden, so muß zu der oben abgeleiteten Formel noch ein Zusatzglied kommen, dessen Größe jedoch innerhalb der Versuchsfehler liegt, sodaß diese Frage unentschieden bleibt. Die Versuche sagen aber jedenfalls aus, daß in der Molekel immer nur ein Atom des gelösten Stoffes entweder allein oder mit Quecksilber verbunden vorhanden ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 447. 1891 und Ostwald, Allgem. Chem. II, 1, 861.

Konzentration c geht zu dem osmotischen Druck p_1 oder der Konzentration c_1 über. Die dabei in maximo zu gewinnende Arbeit ist für ein Grammatom — wir nehmen an, daß die Metalle im Quecksilber einatomig sind —, wenn wir dies auf osmotischem Wege geschehen lassen,

$$\frac{RT}{0,4343} \log \frac{c}{c_1}.$$

Lassen wir den Übergang auf elektrischem Wege sich vollziehen, so gibt dies

$$2 \cdot 96580 \cdot \pi,$$

demnach, da die maximalen Arbeiten gleich sein müssen

$$2 \cdot 96580 \cdot \pi = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{c}{c_1}$$

und

$$\pi = \frac{0,000198}{2} T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt},$$

welcher Ausdruck mit dem vorigen identisch ist. Wir werden uns auch dieser Methode zur Berechnung von π mitunter bedienen.

Wir haben angenommen, daß die Metallmolekeln im Quecksilber einatomig sind, und da die experimentell ermittelten Werte von π mit den unter dieser Annahme berechneten übereinstimmen, hat sich letztere als richtig erwiesen. Wären sie etwa als zweiatomige Komplexe in Quecksilber gelöst, so würde die bei Transport der gleichen Menge wie vorhin zu gewinnende Arbeit auf osmotischem Wege sein

$$\frac{1}{2} \frac{RT}{0,4343} \log \frac{c}{c_1},$$

da ja jetzt die Anzahl der zu transportierenden Mole nur halb so groß ist und die Arbeit nur von der Anzahl, nicht vom Gewicht abhängt. Die zugehörige elektrische Energie würde sein

$$2 \cdot 96580 \cdot \pi',$$

demnach

$$2 \cdot 96580 \cdot \pi' = \frac{1}{2} \frac{RT}{0,4343} \log \frac{c}{c_1}$$

und

$$\pi' = \frac{1}{2} \frac{0,000198}{2} T \log \frac{c}{c_1} \text{ Volt} = \frac{1}{2} \pi.$$

Die elektromotorische Kraft der Kette müßte in diesem Fall nur halb so groß sein, als sie tatsächlich gefunden ist. Die Einatomigkeit der Metalle in Quecksilber ist auch noch mit Hilfe der Dampfdruckverminderung nachgewiesen worden.

Wie die Formel zeigt, ist π nur vom Verhältnis der Konzentrationen und von der Wertigkeit des Metalles abhängig, im übrigen unabhängig von der Natur des angewendeten Metalles.

Wir haben die beiden Amalgame als Zinkelektroden von verschiedener Konzentration betrachtet; es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob nicht das Quecksilber auch eine Rolle spielt und sein elektrolytischer Lösungsdruck in Betracht gezogen werden muß. Um diese Angelegenheit gleich prinzipiell zu erledigen, sei bemerkt, daß man, falls Elektroden vorliegen, die aus zwei (oder mehr) Metallen bestehen, drei Fälle zu unterscheiden hat.[1])

1. Bilden die Metalle ein mechanisches Gemenge, so erhält man das Potential des unedleren Metalles. Ein Gemenge von Zink- und Kadmiummetall als negative Elektrode eines Elementes in eine Säurelösung gebracht, sendet (praktisch) nur Zinkionen in die Lösung. Man bekommt also zuerst dieselbe elektromotorische Kraft wie bei reinem Zink. Durch Hinzubringen von Zinkionen wird fast nichts geändert, nur eine ganz geringe Menge Kadmium geht in Lösung. Bei Hinzufügen von Kadmiumionen tritt hingegen an der Elektrode eine beträchtliche Nebenreaktion ein, die andauert, bis soviel Ionen dieses Metalles auf der Elektrode niedergeschlagen und durch Ionen des ersten Metalles ersetzt sind, daß die Potentialsprünge Zink—Zinkionen und Kadmium—Kadmiumionen wiederum gleich geworden sind. Ist dieser Zustand eingetreten, dann geht (praktisch) wiederum nur Zink in Lösung.

Diese soeben erwähnte Gleichheit der beiden Potentialsprünge Metall—Lösung stellt sich unter allen Umständen selbsttätig her: es findet solange eine Lokalaktion statt, bis diese Gleichheit vorhanden ist. Da der einzelne Potentialsprung vom Verhältnis des elektrolytischen Lösungsdruckes zum osmotischen Druck der zugehörigen Ionen abhängt, so müssen bei gleichwertigen Metallen die osmotischen Drucke der zugehörigen Ionen offenbar

---

[1]) Herschkowitz, Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 123. 1898. Ogg, Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 285. 1898. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 541. 1902. Reinders Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 225. 1902.

sich verhalten wie die Lösungsdrucke, damit Gleichheit der Potentialsprünge eintritt. Bei erheblich verschiedenen Lösungsdrucken, wie es bei Zink und Kadmium der Fall ist, muß demnach die Konzentration der Kadmiumionen gegenüber der der Zinkionen außerordentlich klein sein. Da erstere Konzentration ihrer Kleinheit wegen durch Hinzukommen ganz geringer neuer Kadmium-Ionenmengen stark geändert, letztere auch durch sehr viel größere Zinkionenmengen nur unbedeutend beeinflußt wird, so erklärt es sich, daß, falls die beiden Potentialsprünge gleich bleiben sollen, bei der Auflösung praktisch nur Zinkionen in Lösung gehen.

Hätten wir ein Gemenge zweier gleichwertiger Metalle mit demselben elektrolytischen Lösungsdruck, so wäre für das Eintreten des Gleichgewichtszustandes nötig, daß beide Ionenkonzentrationen stets gleich groß sind, und beide Metalle würden sich dann an der Auflösung in gleichem Maße beteiligen.

2. Bilden die Metalle eine Lösung (Amalgam, Legierung), so ist letztere stets edler als der unedle Komponent und zwar um so mehr, je größer der Verlust an freier Energie bei der Bildung der Legierung gewesen ist. Ja, es kann der Fall vorkommen, daß die Lösung edler ist als der edle Komponent.

Auch die Auflösung einer solchen Legierung oder Lösung erfolgt in analoger Weise wie vorhin geschildert: stets müssen die Potentialsprünge unedles legiertes Metall — unedle Metallionen und edles legiertes Metall — edle Metallionen gleich sein; zu berücksichtigen ist aber, daß dieser Potentialsprung von dem verschieden ist, den die nicht legierten Metalle in dieselbe Lösung getaucht zeigen würden, und daß er infolge der Abhängigkeit des elektrolytischen Lösungsdruckes von der Konzentration in der Legierung mit Änderung dieser sich verschiebt. Sind die Lösungsdrucke der beiden legierten Metalle sehr verschieden, wie gewöhnlich, so geht bei der Auflösung praktisch nur der unedlere Bestandteil in Lösung.

3. Haben wir es endlich mit einer chemischen Verbindung zu tun, und nehmen wir an, daß diese in einer Lösung bestehen kann, die bestimmte Konzentrationen an den zu den Bestandteilen der Verbindung zugehörigen Metallionen enthält, z. B. Cu- und Zn-Ionen bei einer Zink-Kupferverbindung, so wird diese Verbindung ihren eigenen elektrolytischen Lösungsdruck haben, und man muß folgern, daß die Elektrode bei

ihrer Auflösung Ionen von der Zusammensetzung der Elektrode aussendet, die eventuell zum größten Teil in die einzelnen Komponenten dissoziieren. Von dem Produkt der einzelnen Ionenkonzentrationen wird in diesem Falle der Potentialsprung abhängen. —

Um sich vor Täuschungen zu bewahren, muß man beachten, daß nur die Zusammensetzung der vom Elektrolyten bespülten Schicht auf den elektrolytischen Vorgang von Einfluß ist. Diese kann sich z. B. bei einer starren Legierung in der Weise ändern, daß der unedlere Bestandteil allmählich in Lösung geht und, da eine Diffusion in nennenswertem Maße nicht stattfindet, der edlere allein auf der Oberfläche zurückbleibt. Eine derartige Legierung wird nach einiger Zeit das Potential und überhaupt die Eigenschaften des edleren Metalls zeigen.

Des Umstandes, daß der unedlere Bestandteil zuerst in Lösung geht, bedient man sich mitunter zur Herstellung reiner Metalloberflächen, indem man das Metall in die Lösung eines seiner Salze stellt; dabei gehen die unedlen Metalle unter Ausfällung des edleren Metalls in Lösung. Bei Quecksilber kann man die ganze Masse auf diese Weise von dem verunreinigenden unedlen Metalle befreien.

Auch bei der technisch in großem Maßstabe ausgeführten Raffination der Metalle spielen die geschilderten Verhältnisse eine große Rolle. Bei Kupfer z. B. führt man die Raffination in der Weise aus, daß man die zu reinigenden Platten von Rohkupfer als Anoden in eine saure Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt hängt und ihnen gegenüber passende Kathoden befestigt, auf denen sich reines Kupfer niederschlagen soll. Bei der Elektrolyse gehen nun zuerst die unedleren Bestandteile in Lösung, scheiden sich jedoch auf der Kathode nicht ab, sondern bleiben in Lösung, wie wir im Kapitel über Elektrolyse und Polarisation näher begründen werden. Darnach geht Kupfer in Lösung. Wenn die Elektrode nahezu aufgezehrt ist, besteht der Rest nur noch aus Kupfer und den edleren Metallen Silber und Gold, die sich angereichert haben und zum Teil in Form von Anodenschlamm während der Elektrolyse von der Anode herabgefallen sind. Man erreicht also neben der Raffination des Kupfers eine Konzentrierung der edlen Metalle, die man dann leicht in reinem Zustand gewinnen kann.

Weiterhin können wir uns jetzt über die praktisch wichtige Frage Rechenschaft geben, ob man Eisen besser durch einen Überzug von einem edleren oder unedleren Metalle, beispielsweise von Zink oder Kupfer, wird schützen können. Solange es sich um einen unverletzten Überzug handelt, wird natürlich lediglich die größere Widerstandsfähigkeit des Schutzmetalls gegen atmosphärische Einflüsse in Frage kommen, also Kupfer vorzuziehen sein. Gerade entgegengesetzt liegt aber die Sache, wenn man, wie es wohl stets in der Praxis der Fall ist, mit einer gelegentlichen Verletzung des Überzugs rechnen muß. Da Feuchtigkeit stets vorhanden ist, so haben wir an der verletzten Stelle ein Gemenge von zwei Metallen, die in eine Flüssigkeit tauchen. Solange noch unedleres Zink vorhanden ist, geht dieses in Lösung und schützt das edlere Eisen, während das Kupfer keinerlei Schutz ausübt, im Gegenteil die Zerstörung des Eisens beschleunigt.

Von demselben Gesichtspunkt aus können wir uns auch die Tatsache erklären, daß Aluminium nicht haltbar gelötet werden kann. Da sich nur edlere Metalle als Lötmetall eignen, so entsteht an der Lötstelle bei Gegenwart von Feuchtigkeit ein galvanisches Element, bei dessen Betätigung Aluminium in den Ionenzustand übergeht, wovon häufig beobachtete pilzartige Wucherungen von Aluminiumoxyd Zeugnis ablegen.

b) Ebenfalls als Konzentrationskette kann die Kette: Quecksilber — Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes — edles Quecksilberamalgam — aufgefaßt werden. Wir haben bei dieser Kette an den beiden Elektroden Quecksilber von verschiedener Konzentration, wie unmittelbar aus den im letzten Abschnitt gegebenen Erläuterungen hervorgeht. Als Zusatz zum Quecksilber dürfen wir natürlich nur ein Metall nehmen, dessen Lösungsdruck geringer ist als der des Quecksilbers; Gold und Platin, die sogenannten edlen Metalle, eignen sich hierzu. Als Elektrolyten müssen wir ein Quecksilberoxydulsalz nehmen; Quecksilberoxydsalz reduziert sich sofort in Berührung mit metallischem Quecksilber: $Hg^{\cdot\cdot} + Hg = Hg^{\cdot\cdot}_2$.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette können wir ähnlich wie bei der vorhin angeführten Kette wiederum leicht mit und ohne Benutzung des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes berechnen. Da die Kette experimentell noch nicht ge-

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

Druck in *cm*	π ber.	π beob.
36	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$ Volt	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$ Volt
46	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$ «	$10{,}5 \cdot 10^{-6}$ «
113	$23 \cdot 10^{-6}$ «	$21 \cdot 10^{-6}$ «

Die Übereinstimmung darf in Anbetracht der kleinen nur schwer genau zu ermittelnden Werte als befriedigend angesehen werden.

Es liegt die Frage nahe: welche EMK werden wir erhalten, wenn wir den Versuch derart abändern, daß wir an beide Elektroden Quecksilbermassen von gleicher Höhe bringen, aber die eine über der andern anordnen? Wird vielleicht bei einer Höhendifferenz von h *cm* die EMK die gleiche sein wie vorher? Denn beim Übergang von einem Grammmol Quecksilber von der höheren zur niederen Elektrode können wir ja auch die maximale Arbeit 200 h *gcm* gewinnen. Die Antwort lautet, daß die EMK dieser Art von Ketten stets kleiner sein muß und der Strom unter Umständen sogar in der umgekehrten Richtung gehen kann, da mit dem Herunterwandern der Quecksilberionen untrennbar das Heraufsteigen der negativen Ionen, das Arbeit benötigt, verbunden ist. Solange die hinaufgeführte Masse der negativen Ionen geringer ist als die heruntergeführte der positiven, erhalten wir einen Strom, der von der oberen zur unteren Elektrode durch die Lösung geht. Wird die Masse der negativen Ionen größer, dann können wir Arbeit gewinnen durch das Herabwandern der negativen und das Hinaufsteigen der positiven und der Strom kehrt sich um. Es ist ersichtlich, daß außer der Masse des einzelnen Ions auch die Überführungszahl eine Rolle spielt: der Mangel an Masse kann durch schnellere Wanderung ersetzt werden.

Neuere Versuche von R. R. Ramsay[1]) über den Einfluß der Schwere auf elektrolytische Erscheinungen haben diese Folgerungen wiederum bestätigt. Bei einer 10%igen Zinksulfatlösung z. B. ging der Strom in der Lösung von der unteren zur oberen Zinkelektrode, da gleichzeitig 32,5 *g* Zink nach oben und 57,7 *g* SO_4 nach unten wanderten.

Nach diesen Erfahrungen wird uns nicht mehr besonders wunderbar vorkommen, daß auch zwei Stücke desselben Metalles

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 121. 1902. Ref.

in dieselbe Lösung getaucht, beim Verbinden miteinander einen Strom geben, sofern nur die beiden Stücke entweder zwei verschiedene Modifikationen eines und desselben Metalles darstellen oder überhaupt nur verschiedene physikalische Beschaffenheit haben. So hat durch Zug oder Druck beanspruchtes Eisen einen höheren elektrolytischen Lösungsdruck als gewöhnliches Eisen. Die Erkenntnis dieser Tatsache ist insofern von Wichtigkeit, als sie eine Erklärung dafür bietet, weswegen z. B. eiserne Kabel oder auch Dampfkesselplatten an einzelnen Stellen besonders starke Korrosion zeigen. Man kann ganz allgemein sagen, daß ungleichmäßig beanspruchtes oder durch ungleichmäßige Bearbeitung hergestelltes Eisen leichter korrodiert werden wird als gleichmäßig behandeltes, und gut poliertes Eisen besser halten wird als gar nicht oder gar schlecht poliertes.[1])

Da die Umwandlung der instabilen Form oder der Form, die nur durch Einwirkung äußerer Kräfte erzwungen ist, nach Aufhebung dieser Kräfte in die unter gewöhnlichen Verhältnissen stabile Form ein freiwillig verlaufender Vorgang ist, der Arbeit liefern kann, so fließt der Strom stets derart, daß die instabile Form sich in die stabile umwandelt.

d) Endlich können wir uns eine Konzentrationskette herstellen, wenn wir als ionenliefernde Stoffe Gase oder wässerige Lösungen von verschiedener Konzentration anwenden. Auf den ersten Blick freilich erscheint es wunderbar, wie man Gase oder nicht metallisch leitende Flüssigkeiten als Elektroden benutzen kann. Mit Hilfe besonderer Vorrichtungen gelingt dies aber. Diese bestehen darin, daß man platinierte Platinelektroden von unten in ein oben geschlossenes Rohr steckt, dessen unterer Teil im Wasser steht. Das Rohr mit dem betreffenden Gase sei derart gefüllt, daß das Platinblech zum großen Teil im Gase, zum kleinen Teil in der Flüssigkeit sich befindet. Das platinierte Platin absorbiert eine gewisse Gasmenge und kann vollkommen als Gaselektrode betrachtet werden; es dient in diesen Ketten nur als Zuleiter der Elektrizität und ihm kommt vermöge seines Lösungsvermögens für Gase die Fähigkeit zu, den Übergang aus dem Gas- in den Ionenzustand und umgekehrt ohne Hindernis

[1]) Jahrbuch der Elektrochemie. 8, 224. 1902.

zu gestatten. Eine solche Elektrode, z. B. eine Wasserstoffelektrode, gehört, wie Le Blanc[1]) experimentell gezeigt hat, zu der Klasse der umkehrbaren Elektroden. Dieselbe Arbeit, die wir beim freiwilligen Übergang aus dem Gas- in den Ionenzustand gewinnen können, müssen wir aufwenden, um den Vorgang rückgängig zu machen. Deswegen muß auch das Material der metallischen Elektrode ohne Einfluß auf den Wert der elektromotorischen Kraft sein, und in der Tat geben nach anderweitigen Versuchen Platin- und Palladiumelektroden gleiche Werte.

Mit Hilfe solcher platinierter Platinelektroden können wir also umkehrbare Wasserstoff-, Sauerstoff-, Chlor-, Brom-, Jodelektroden herstellen. Stellen wir aus zwei solchen Elektroden eine umkehrbare galvanische Kette zusammen und verwenden als ionenlieferndes Material denselben Stoff nur in verschiedener Konzentration, so haben wir eine Konzentrationskette, die genau der mit den Amalgamen analog ist. Als Elektrolyt ist ein solcher zu verwenden, der die zugehörigen Ionen enthält, für Wasserstoff z. B. irgend eine Säure, für Sauerstoff, dessen zugehörige Ionen die OH-Ionen (bez. O-Ionen) sind, irgend eine Base usw. Sonst kommt die Natur des Elektrolyten bei dieser Art von Ketten nicht in Betracht.

Wollen wir die elektromotorische Kraft einer Kette berechnen, die an der einen Elektrode z. B. Wasserstoff von höherem Drucke p, an der anderen Wasserstoff von niedrigerem Drucke p_1 hat, so können wir analog wie bei den Amalgamen verfahren, nur haben wir darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Wasserstoffmolekel aus zwei Atomen besteht. Bringen wir ein Grammmol Wasserstoffgas umkehrbar von p zu p_1, so ist die maximale Arbeitsleistung

$$RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Bringen wir es auf elektrischem Wege herüber, so ist die zugehörige Energie

$$2 F \pi,$$

weil eine Molekel zwei einwertige Ionen liefert; demnach

$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 333. 1893.

Wir haben hier den Faktor 2 im Nenner, trotzdem es sich um einwertige Ionen handelt.

Machen wir die Berechnung mit Hilfe der Lösungsdrucke auf osmotischem Wege, so ist nach S. 151

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{P_1},$$

wenn P der zum Gasdruck p und P_1 der zum Gasdruck p_1 gehörige Lösungsdruck ist. Da nun

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{P_1},$$

so muß sein

$$\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} = \ln \frac{P}{P_1},$$

das ist

$$\frac{p}{p_1} = \frac{P^2}{P_1^2}.$$

Die Quadrate der Lösungsdrucke müssen sich verhalten wie die Gasdrucke. Wir können das Ergebnis unschwer begreifen. Erinnern wir uns, daß P und P_1 osmotische Drucke darstellen. Herrscht in der Lösung an der einen Elektrode der osmotische Druck P der $H^{\cdot}$, wenn das Gas den Gasdruck p hat, und an der anderen Elektrode der osmotische Druck P_1 bei dem Gasdruck p_1, so ist an den Elektroden keine Potentialdifferenz vorhanden. Zwischen den Gasmolekeln H_2 und den zugehörigen $H^{\cdot}$ herrscht Gleichgewicht. Wenn nun eine nicht dissoziierte Menge H_2 mit ihren Dissoziationsprodukten $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ im Gleichgewicht ist, so gilt die Beziehung, daß die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der dissoziierten Anteile konstant ist, unabhängig von der Verdünnung. Nun sind die Gasdrucke, ebenso wie die osmotischen Drucke den Konzentrationen proportional, folglich

$$\frac{p}{P^2} = k,$$

und auch

$$\frac{p_1}{P_1^2} = k,$$

also

$$\frac{p}{p_1} = \frac{P^2}{P_1^2}.$$

Quantitative Messungen sind neuerdings mit solchen Ketten angestellt worden und haben den Erwartungen entsprochen. Einen etwas komplizierteren Fall wollen wir näher kennen lernen.

Von Bernfeld[1]) ist eine Schwefelwasserstoff-Konzentrationskette untersucht worden. Da sich H_2S in $H^{\cdot}$ und HS' (nur zum verschwindenden Teil in $2H^{\cdot}$ und S'') spaltet, mit andern Worten, stets gleichviel positive und negative Ionen liefert, so würde wohl eine Anordnung wie bei der Wasserstoff-Konzentrationskette überhaupt keinen Strom liefern; mit Hilfe eines Kunstgriffes kann man aber trotzdem zu einer solchen Kette gelangen. Zwischen H_2S und PbS spielt sich folgende Reaktion ab:

$$H_2S + PbS \rightleftarrows Pb + 2HS'.$$

Nehmen wir nun zwei Bleielektroden, die mit Schwefelblei bedeckt sind, tauchen sie zum Teil in eine Natriumsulfhydridlösung $Na^{\cdot} + HS'$ von bestimmter Konzentration, und umgeben beide mit H_2S von verschiedener Konzentration, so haben wir zwei Systeme, die bis auf die Konzentrationen von H_2S identisch sind. Verbinden wir beide Bleielektroden durch einen Draht, so entsteht ein Strom. H_2S von höherem Druck setzt sich mit PbS in Pb und $2HS'$ um, während an der andern Elektrode $2HS'$ mit Pb, PbS und H_2S geben. Und zwar geht der Strom, da negative Ionen entstehen und verschwinden, umgekehrt wie beim Wasserstoff, der Wert der E. K. ist sonst der der Wasserstoffkette gleich

$$-\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2S}}{P_{1\,H_2S}}.$$

Wie wir sehen, kommt es auf die Natur des Schwefelmetalles gar nicht an, und so müssen wir erwarten, daß wir dieselben Werte auch mit Ag, AgS oder mit Bi, Bi_2S_3 erhalten. Nachstehende Tabelle gibt eine erfreuliche Bestätigung dieser Folgerungen:

	PbS			AgS		Bi_2S_3		
P_{H_2S}	37,50	37,61	37,44	35,1	34,6	37,50	37,50	37,50
$P_{1\,H_2S}$	15,56	6,26	12,91	4,2	5,2	1,71	4,27	2,92
Millivolt, ber. .	—11,0	—22,4	—13,3	—26,6	—23,7	—38,6	—27,2	—34,3
» beob..	— 8,9	—21,1	—10,9	—25,0	—21,4	—36,8	—25,8	—32,7

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 46. 1898.

2. Verschiedene Ionenkonzentrationen.

a) Als Typus für eine solche Kette kann die Anordnung dienen: Silber, Silbernitrat (konz.), Silbernitrat (verd.), Silber. Der Strom fließt bei einer solchen Kette, bei der die Elektrode positive Ionen liefert, stets in dem Element (nicht im äußeren Stromkreis) von der verdünnteren nach der konzentrierteren Lösung. Es besteht der Vorgang darin, daß sich Silber in der verdünnteren Lösung löst und aus der konzentrierteren ausscheidet, und dies dauert so lange, bis die Konzentrationen gleich geworden sind. Daß das Silber aus der konzentrierteren Lösung ausgeschieden werden muß, wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß dort der osmotische Druck der Silberionen, der dem Lösungsdruck entgegenwirkt, größer ist als in der verdünnteren. Haben wir es mit Elektroden zu tun, die negative Ionen liefern, so fließt der Strom stets im Element von der (in Bezug auf jene negativen Ionen) konzentrierteren Lösung zur verdünnteren; als Stromrichtung wird ja die bezeichnet, in der die positiven Ionen wandern.

Mit vorläufiger Vernachlässigung des an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten stattfindenden Potentialsprunges ist wiederum die elektromotorische Kraft der Kette

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p},$$

wo P den elektrolytischen Lösungsdruck des Silbers, p und p_1 die osmotischen Drucke der Silberionen in der konzentrierteren und verdünnteren Lösung vorstellen.

Da bei dieser Anordnung die Lösungsdrucke gleich sind, so vereinfacht sich die Formel zu

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist zufolge der Formel nur abhängig vom Verhältnis der osmotischen Drucke und von der Wertigkeit der Metallionen, unabhängig von der Natur des Metalles und des negativen Ions des Elektrolyten.

Wir können zur Kenntnis der elektromotorischen Kraft noch auf dem schon bekannten zweiten Wege gelangen, indem wir die maximale osmotische Energie berechnen, die wir beim Transport eines Grammions Silber von der einen zur anderen Elektrode gewinnen können. Dazu vergleichen wir den Zustand der Kette

vor begonnener und nach beendigter Elektrolyse. Wenn ein Grammion Silber sich in der verdünnteren Lösung gelöst hat, so ist dadurch die Konzentration der Lösung an Silber um 1 Grammion gewachsen, gleichzeitig sind aber, wenn $1-\mathfrak{n}$[1]) die Überführungszahl des Silbers ist, $1-\mathfrak{n}$ Grammionen aus der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung gewandert, also beträgt der Zuwachs in der verdünnteren Lösung nur $\mathfrak{n}$ Grammion. Die konzentriertere muß natürlich um so viel ärmer geworden sein. Weiterhin hat auch eine Wanderung der NO'_3 stattgefunden, und zwar sind, da diese in entgegengesetzter Richtung wandern, wenn $\mathfrak{n}$ ihre Überführungszahl ist, $\mathfrak{n}$ Grammionen NO'_3 aus der konzentrierten in die verdünntere Lösung gewandert, demnach sind insgesamt $\mathfrak{n}$ Silber- und $\mathfrak{n}$ NO'_3-Grammionen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung beim Durchgang von 96580 Coulomb transportiert, d. h. vom osmotischen Druck p zum Druck p_1 gesunken. $\frac{p}{p_1}$ ist das Verhältnis der osmotischen Drucke sowohl der Kationen wie der Anionen. Die Arbeit ist

$$2 \cdot \mathfrak{n}\, R\, T \ln \frac{p}{p_1},$$

und demnach

$$\pi = \frac{2 \cdot \mathfrak{n}\, R\, T}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Vergleicht man den hier erhaltenen Ausdruck für π bei einwertigen Metallen mit dem obigen, so sieht man, daß beide identisch werden, wenn $\mathfrak{n} = \frac{1}{2}$ ist, d. h. wenn die beiden Ionen gleich schnell wandern. Ist dies nicht der Fall, so tritt an der Berührungsstelle eine Potentialdifferenz auf (siehe später), und der erste Ausdruck bedarf eines Korrektionsgliedes. Der zweite Ausdruck ist deswegen allgemeiner. Vorläufig wollen wir $\mathfrak{n} = \frac{1}{2}$ setzen. Erwähnt sei, daß allgemein die Formel gilt

---

[1]) Siehe S. 61. Im Anschluß an die Bezeichnungsweise von Kohlrausch ist die Überführungszahl des Kations mit $1-\mathfrak{n}$ bezeichnet worden; dies ist wohl zu beachten, da bisher meistens die des Kations mit $\mathfrak{n}$ bezeichnet worden ist.

$$n_e \pi F = k \mathfrak{n} R T \ln \frac{p}{p_1}$$

$$\pi = \frac{k \mathfrak{n}}{n_e F} R T \ln \frac{p}{p_1}.$$

n_e gibt hier die Anzahl von F an, die hindurchgehen muß, um $\mathfrak{n}$ Grammmol des Elektrolyten aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung zu schaffen. Die Wertigkeit des höchstwertigen Ions, das der Elektrolyt liefert, gibt mir n_e direkt. Bei Zinkchlorid z. B. ist $n_e = 2$, bei einer Konzentrationskette Thallium — Thallosulfat (konz.) — Thallosulfat (verd.) — Thallium ist n_e ebenfalls gleich 2. Ersetzt man das Thallosulfat durch Thallonitrat, so ist $n_e = 1$ usw.

k ist die Anzahl von Ionen, in welche die Molekel zerfällt.

Für verdünnte Lösungen kann statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke der Ionen das der Konzentrationen der Lösungen eingeführt werden. Hat man Silber — Silbernitrat (00,1 normal) — Silbernitrat (0,001 normal) — Silber, so kann man $\frac{p}{p_1} = 10$ setzen, und die mit diesem Wert berechnete elektromotorische Kraft wird sehr angenähert mit der gemessenen übereinstimmen. Sind die Lösungen konzentrierter und somit praktisch nicht völlig dissoziiert, so kann man sich etwa der Leitfähigkeitsmethode bedienen, um den Dissoziationsgrad und somit die Konzentration der Metallionen (angenähert) zu bestimmen.

Von Nernst[1]) ist die Kette Silber — Silbernitrat (0,1 normal) — Silbernitrat (0,01 normal) — Silber gemessen worden. Er fand $\pi = 0{,}055$ bei 18°. Mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen berechnet sich, daß die Konzentration der Silberionen sich nicht wie 1 : 10 in den beiden Lösungen verhält, sondern wie 1 : 8,71. Danach ist $\pi = 0{,}000198 \cdot 291 \log 8{,}71 = 0{,}054$ Volt.

Berücksichtigt man, daß die Überführungszahlen nicht gleich sind, wie vorausgesetzt wurde, sondern die von $NO'_3 = 0{,}53$ ist, so berechnet sich 0,057; die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Zur allgemeinen Orientierung mögen folgende Angaben dienen. Bei 17° C. gilt, wenn $k = 2$ und $n = 0{,}5$ ist,

$$\pi = \frac{0{,}0575}{n_e} \log \frac{p}{p_1} \text{ Volt.}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129. 1889.

Bei Kombinationen, in denen die Konzentrationen der in Betracht kommenden Ionen sich wie 1 : 10 verhalten und die Metalle einwertig sind, ist

$$\pi = 0{,}0575 \text{ Volt.}$$

Steigt das Verhältnis auf 1 : 100 oder 1 : 1000, so wird π, da es im logarithmischen Verhältnis steigt, doppelt und dreifach so groß usw., oder ganz allgemein gesagt: Hat eine Konzentrationskette mit einwertigen Ionen die EMK von a. 0,0575 Volt, so ist das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $\frac{c}{c_1} = 10^a$.

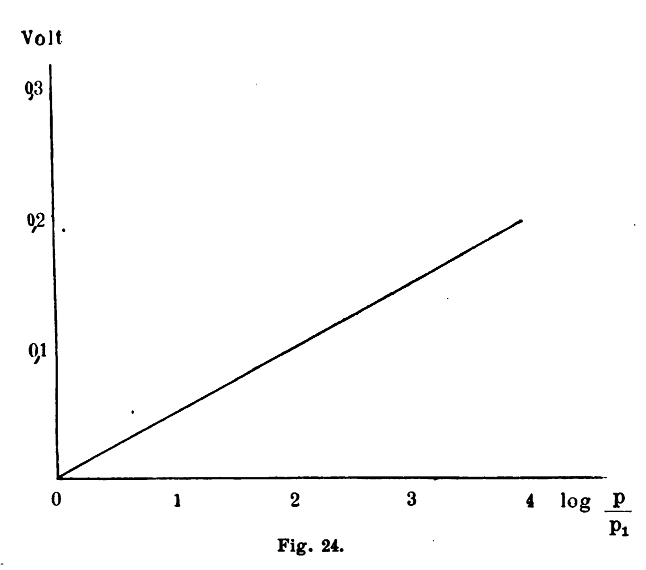


Fig. 24.

Für mehrwertige Ionen sind die entsprechenden Zahlen noch durch die Wertigkeit zu dividieren. Kupfer und zwei Kupfersulfatlösungen von dem Konzentrationsverhältnis 1 : 10 werden zu einer Kette kombiniert, demnach nur annähernd die halbe elektromotorische Kraft obiger »Silberkette« zeigen, was auch durch die Messungen von Moser bestätigt worden ist.

Beistehende Zeichnung gibt eine Übersicht über die elektromotorischen Kräfte von »einwertigen« Konzentrationsketten, deren eine Lösung die Konzentration 1 und deren andere eine zwischen 1 und 0,0001 gelegene Konzentration hat.

Übrigens gilt die Nernstsche Formel nicht nur für wässerige Lösungen, sondern auch für solche in geschmolzenen Salzen. Wenigstens hat Gordon[1]) die EMK verschiedener Konzentrationsketten von Silbernitrat bei Temperaturen zwischen 200 bis 300° gemessen, indem er als Lösungsmittel ein Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat benutzte, und gefunden, daß die unter Annahme völliger Dissoziation nach obiger Formel berechneten EMK mit den gemessenen gut übereinstimmten. Stieg der Gehalt an Silbernitrat über 10%, so blieben die beobachteten Werte hinter den berechneten zurück, was auf unvollständige Dissoziation schließen läßt.

Konzentrationsketten treten bei den meisten elektrolytischen Arbeiten auf, insbesondere bei Metallraffinationen oder galvanoplastischen Arbeiten: an der einen Elektrode wird die Lösung konzentrierter, an der anderen verdünnter. Bei nicht genügender Rührung können diese Ketten eine nicht unerhebliche EMK erreichen, die von der EMK des Primärstromes überwunden werden muß und unnötigen Energieverlust verursacht, abgesehen von anderen durch die Verarmung an Ionen hervorgerufenen Störungen, wie Verschlechterung der Qualität des Niederschlages. Aber auch an ein und derselben Elektrode können sich bei ungleichmäßiger Stromverteilung Konzentrationsketten ausbilden und diese können sich mitunter insofern höchst unangenehm bemerkbar machen, als sie an einzelnen Stellen das schon niedergeschlagene Metall wieder in Lösung bringen. Folgender kleiner Versuch bestätigt dies: Schichtet man in einem Reagensglase eine verdünntere Zinnchlorürlösung über eine konzentriertere und stellt einen Zinnstab in die Flüssigkeit hinein, so sieht man bald, daß der Zinnstab in der verdünnteren Lösung angefressen wird, während sich aus der konzentrierteren Krystallnadeln auf ihm ausscheiden. Durch gute Rührung kann man diese Übelstände vermeiden.

Wir erhalten jetzt auch das Verständnis für die Tatsache, daß z. B. die Normalelemente nur für sehr schwache Stromdichten benutzt werden können. Infolge der Schwerlöslichkeit der verwendeten Quecksilbersalze sind die Konzentrationen an Quecksilberionen sehr gering und die bei Stromdurchgang verbrauchten Ionen werden durch Auflösen des überschüssigen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 302. 1899.

Quecksilbersalzes nur langsam ergänzt; deswegen sinkt bei stärkerer Beanspruchung die EMK des Elementes. Hierzu trägt auch noch die gleichzeitig an der negativen Elektrode stattfindende Übersättigung bei. Überläßt man das Element dann einige Zeit sich selbst, so ändern sich wieder die Konzentrationen selbsttätig und nehmen den ursprünglichen Wert an, das Element erholt sich. Diese Betrachtung führt uns unmittelbar zu einer zweiten Art von Konzentrationsketten.

b) Als Typus einer anderen Art von Konzentrationsketten kann das Element Silber — Silbernitrat — Chlorkalium — Silber bedeckt mit Chlorsilber, betrachtet werden. Trotz des äußeren verschiedenen Aussehens ist diese Kette den unter a behandelten einfachen Konzentrationsketten ganz analog. Für die elektromotorische Kraft kommt nur der osmotische Druck der Silberionen in der Silbernitratlösung und in der Chlorsilberlösung in Betracht; der Zusatz von Chlorkalium hat den Zweck, die Leitfähigkeit der Chlorsilberlösung zu erhöhen. Bei der Messung schaltet man zwischen Silbernitrat- und Chlorkaliumlösung Kaliumnitratlösung, um die Bildung eines die Leitung störenden Niederschlages zu vermeiden. Es gilt

$$\pi = \frac{0{,}000198}{n_e} T \log \frac{p}{p_1}.$$

Zur Berechnung von π bedürfen wir wiederum nur der Kenntnis von p und p_1; n_e ist $= 1$. Die Konzentration der Silberionen in der Nitratlösung kennen wir, wenn wir eine Lösung von bestimmtem Gehalt herstellen und, falls sie nicht verdünnt genug ist, auch den Dissoziationsgrad bestimmt haben. Nicht so leicht kommen wir jedoch zur Kenntnis der Silberionenkonzentration in der Chlorsilberlösung. Da das Chlorsilber wenig löslich ist, ist sie jedenfalls gering. Wir müssen zuerst die Löslichkeit in reinem Wasser kennen und können das mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit erreichen (Seite 114). Nach experimenteller Untersuchung hat sie sich zu 0,0000144 normal in Bezug auf das Formelgewicht AgCl bei 25° ergeben. Da die Lösung sehr verdünnt ist, wird das gelöste Chlorsilber praktisch ganz in die $Ag^{\cdot}$ und Cl' gespalten sein, und da beide Ionen in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so ist die Lösung auch 0,0000144 normal in Bezug auf die Silberionen und die Chlorionen, und

das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen ist

$$Ag^{\cdot} \times Cl' = (0{,}0000144)^2 = s^2.$$

Doch nicht mit einer rein wässerigen Lösung von Chlorsilber, sondern mit einer solchen in Chlorkaliumlösung haben wir es zu tun. Nach Seite 83 wissen wir, daß das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen dividiert durch die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils unabhängig von der Verdünnung konstant ist. In einer gesättigten Lösung ist die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils als konstant anzusehen, danach muß also auch das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen als konstant betrachtet werden. Kommt zu einer rein wässerigen Lösung von Chlorsilber eine (im Verhältnis große) Menge Chlorkalium, so vermehrt sich die Anzahl der Chlorionen, und es muß eine gewisse Menge nicht dissoziierten Chlorsilbers entstehen, das seinerseits, da die Lösung hieran bereits gesättigt ist, ausfällt. Ist nach dem Zusatze c die Konzentration der Silberionen, welche zugleich auch die der aus dem Chlorsilber stammenden Chlorionen ist, und c_1 die der zugesetzten Chlorionen, so gilt

$$c\,(c + c_1) = s^2.$$

Da c_1 im Verhältnis zu c sehr groß ist, kann geschrieben werden

$$c = \frac{s^2}{c_1}.$$

Um also die Konzentration der zur Elektrode gehörigen Ionen zu erfahren, hat man in solch einem Falle die Löslichkeit des Salzes (s) ins Quadrat zu erheben und durch die Konzentration des zugesetzten ins Spiel kommenden anderen Ions zu dividieren. Wird etwa 0,1 n. Chlorkaliumlösung verwandt, so würde bei vollständiger Dissoziation $c_1 = 0{,}1$ sein; da das Salz nur zu ca. 85% dissoziiert ist, ist $c_1 = 0{,}085$ und

$$c = \frac{(0{,}0000144)^2}{0{,}085}.$$

Ist die Silbernitratlösung 0,1 normal, so gilt für 25°, da die osmotischen Drucke den Konzentrationen ja proportional sind und das Silbernitrat zu ca. 82% dissoziiert ist,

$$\pi = 0{,}000198 \cdot 298 \cdot \log \frac{0{,}082 \cdot 0{,}085}{(0{,}0000144)^2} = 0{,}44 \text{ Volt}.$$

Gemessen wurde von Goodwin 0,45 Volt, sodaß die Übereinstimmung gut ist.

Als weiteres Beispiel für solche Ketten sei die Anordnung Silber — KNO_3-Lösung gesättigt mit Silberbromat — $KBrO_3$-Lösung gesättigt mit Silberbromat — Silber erwähnt.[1] Die Konzentration der Silberionen in der Salpeterlösung ist nahezu gleich der in reinem Wasser, da das Salz weder $Ag^{\cdot}$ noch BrO'_3 enthält, infolgedessen auf den Dissoziationszustand des Silberbromats geringen Einfluß hat. Die Konzentration der Silberionen in der Kaliumbromatlösung kann ganz wie vorhin aus der Löslichkeit des Silberbromates in reinem Wasser und der Konzentration der zugesetzten BrO'_3 berechnet werden. Werden die so erhaltenen Werte in die Formel eingesetzt, so ergibt sich $\pi = 0{,}0612$ Volt für 0,1 n. Kaliumbromatlösung, und $= 0{,}0454$ für 0,05 n. Kaliumbromatlösung. Gefunden wurde 0,0620 und 0,0471. Der Strom geht wiederum von der Lösung, die weniger Silberionen enthält, zu der, die daran reicher ist, also im vorliegenden Falle von $KBrO_3$ zu KNO_3 in der Kette selbst.

Nernst hat früher jedes von einem schwer löslichen zugehörigen Salz umgebene Metall, das in die Lösung eines zweiten Salzes mit gleichem negativen Ion taucht, Elektrode zweiter Gattung oder auch bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode genannt. Ostwald hat darauf hingewiesen, daß sich diese von den gewöhnlichen Metallelektroden, die in die Lösung eines ihrer Salze tauchen, nicht unterscheiden.

c) Eine dritte Art von Konzentrationsketten sind die, bei denen die eine Lösung ein komplexes Salz enthält.

Als Typus kann dienen: Silber — Silbernitratlösung — Cyankaliumlösung mit etwas Cyansilber versetzt — Silber. In der Cyansilber-Cyankaliumlösung bildet sich das komplexe Salz $KAg(CN)_2$, dessen Ionen $K^{\cdot}$ und $Ag(CN)'_2$ sind. Zu einem ganz geringen Teil ist jedoch das negative Ion seinerseits noch in $Ag^{\cdot}$ und $2\,CN'$ gespalten, und die Konzentration dieser Silberionen kommt für die elektromotorische Kraft der Kette in Betracht. Von der Menge des zugesetzten Cyansilbers wird sie etwas abhängig sein. Die elektromotorische Kraft solcher Ketten zu berechnen ist vorläufig nicht möglich, da wir auf keinem Wege sonst die Konzentration der geringfügigen Ionenmenge

[1] Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 577. 1894.

in dem komplexen Salz erfahren können. Umgekehrt aber bietet uns die Bestimmung der elektromotorischen Kraft die Möglichkeit, letztere zu berechnen. Ein Gleiches gilt natürlich auch für die vorhin geschilderten Konzentrationsketten.

Führen wir diese Rechnung für die Kette Quecksilber — 0,1 n. Quecksilberoxydulnitrat — Schwefelquecksilber in Schwefelnatrium — Quecksilber aus.[1]) Für π wurde gefunden bei 17° C 1,252 Volt. Danach

$$1{,}252 = 0{,}000198 \cdot 290 \log \frac{p}{p_1},$$

wo p und p_1 die osmotischen Drucke der Quecksilberionen in der Nitratlösung und in der Schwefelnatriumlösung sind. Weiterhin ist

$$\log \frac{p}{p_1} = 21{,}8;$$

$$\frac{p}{p_1} = 10^{21{,}8}.$$

Bei vorausgesetzter vollständiger Dissoziation sind in der 0,1 normalen Quecksilberoxydulnitratlösung 20 *g* Quecksilberionen im Liter oder 1 *mg* Ionen in 0,00005 Liter. Diese letzte Zahl multipliziert mit $10^{21{,}8}$ gibt die Anzahl von Litern, in denen 1 *mg* Ionen in der Sulfidlösung vorhanden sind.

In der Leitfähigkeitsmethode hatten wir schon früher ein Mittel gefunden, um die Löslichkeit schwer löslicher Salze und damit die Ionenkonzentration zu berechnen. Hier haben wir eine noch weitaus empfindlichere Methode kennen gelernt; gerade für ganz niedrige Konzentrationen, wo uns alles sonst im Stich läßt, kommen ihre Vorzüge zur Geltung, da die elektromotorischen Kräfte, je größer die Konzentrationsunterschiede werden, desto höher steigen; doch werden wir, um uns vor Fehlern zu hüten, bei der Messung das beachten müssen, was auf Seite 130 in Bezug auf die Kapazität der Meßinstrumente gesagt ist. In einigen Fällen, wo die Bestimmung nach beiden Methoden möglich war, hat sich eine befriedigende Übereinstimmung ergeben.

Auf eine wichtige Beziehung mag noch aufmerksam gemacht werden. Haben wir die drei Ketten: 1. Silber — 0,1 n. Silbernitrat — 0,1 n. Chlorkalium Chlorsilber - Silber; 2. Silber —

[1]) Behrend, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 466. 1893. Siehe auch dieselbe Zeitschr. **15**, 495. 1894.

0,1 n. Silbernitrat — 0,1 n. Bromkalium Bromsilber-Silber; 3. Silber — 0,1 n. Silbernitrat — 0,1 n. Jodkalium Jodsilber-Silber, so steigt die elektromotorische Kraft von Kette 1 bis 3; denn Chlorsilber ist leichter löslich als Bromsilber und dieses als Jodsilber; alle drei Salze sind auch in ihren gesättigten Lösungen praktisch völlig dissoziiert. Ketten in dieser Weise zusammengestellt zeigen eine um so höhere Kraft, je unlöslicher das Salz ist. Haben wir statt der unlöslichen Salze komplexe Salze wie z. B. 0,1 n. Cyankalium mit etwas Cyansilber versetzt, so ist die Kraft solcher Ketten um so höher, je weniger Metallionen das Salz abspaltet. Ordnet man derartige Ketten in der Reihenfolge nach den elektromotorischen Kräften, anfangend mit dem niedrigsten Wert, so bekommt man zugleich die Reihenfolge der Löslichkeit bezw. Umsetzung: Jedes vorstehende Salz löst sich in der nachstehenden Lösung auf, bezw. setzt sich um. Dies ist in der Weise zu verstehen, daß sich z. B. Chlorsilber in Bromkaliumlösung gebracht zu Bromsilber, Bromsilber in Jodkaliumlösung gebracht zu Jodsilber umsetzt. Cyansilber in Natriumsulfidlösung gebracht, setzt sich um in Schwefelsilber, da eine Kette: Silber — 0,1 n. Silbernitrat — 0,1 n. Schwefelnatrium — Schwefelsilber — Silber eine höhere Kraft besitzt als die entsprechende Cyankette. Umgekehrt löst sich Schwefelsilber in verdünntem Cyankalium nicht auf. Es läßt sich die Notwendigkeit dieses Vorganges leicht einsehen, wenn man berücksichtigt, daß, je unlöslicher oder je komplexer ein Salz ist, einen desto kleineren Wert auch das Löslichkeitsprodukt der zugehörigen Ionen hat. Bringt man also zu einer Lösung von Chlorsilber ebensoviel Jodionen als Chlorionen vorhanden sind (z. B. in Gestalt von Jodkalium), so ist das Produkt der Konzentrationen von Jod- und Silberionen zu groß, und es kann sich nur in der Weise verringern, daß Jodsilber ausfällt. Dies geschieht solange, bis es den zu einer gesättigten Jodsilberlösung gehörigen konstanten Wert zeigt. Nachstehend sei eine von Ostwald[1]) herrührende kleine Tabelle gegeben:

0,1 n. Silbernitrat	gegen	Chlorsilber in 1 n. Chlorkalium	0,51 V.
0,1 »	»	» 1 n. Ammoniak	0,54 »
0,1 »	»	» Bromsilber in 1 n. Bromkalium	0,64 »

[1]) Ostwald, Lehrbuch der Allg. Chemie II, 1, 882.

0,1 n. Silbernitrat	gegen	1 n. Natriumthiosulfat	0,84 V.
0,1 »	»	» Jodsilber in 1 n. Jodkalium	0,91 »
0,1 »	»	» Cyankalium	1,31 »
0,1 »	»	» 1 n. Natriumsulfid	1,36 »

Zu Ammoniak, Natriumthiosulfat, Cyankalium waren einige Tropfen Silbernitratlösung gesetzt.

Ich kann natürlich durch Änderung der Konzentrationen der zu den Silbersalzen zugesetzten Elektrolyte die Reihenfolge unter Umständen verschieben. Setze ich z. B. dem Chlorsilber eine sehr konzentrierte Lösung von Chlorkalium zu, so kann die Konzentration der Silberionen einen kleineren Wert annehmen als sie in einer 0,1 n. mit Bromsilber versetzten Bromkaliumlösung hat. In diesem Fall wird die erste Kette eine höhere elektromotorische Kraft zeigen als die zweite, und es wird auch nicht, wenn 0,1 n. Bromkalium zur ersten Lösung gesetzt wird, Bromsilber ausfällen, im Gegenteil wird Bromsilber sich auflösen. Ebenso wird sich Schwefelsilber in konzentrierter KCN-lösung auflösen.

d) Schließlich sei seines eigenartigen Charakters wegen noch ein Fall besonders behandelt, der auch zu den unter a angeführten Ketten gezählt werden kann. Ostwald machte zuerst auf ihn aufmerksam. Denken wir uns eine Wasserstoffelektrode tauchend in Säurelösung und eine andere tauchend in Alkalilösung und die beiden Lösungen miteinander verbunden, so haben wir eine Konzentrationskette in Bezug auf Wasserstoffionen. Wir wissen schon von früher her (S. 106), daß das Wasser, wenn auch nur zum geringen Teil, in $H^{\cdot}$ und OH' gespalten ist, demnach muß auch in der Alkalilösung eine gewisse Menge $H^{\cdot}$ vorhanden sein. Die elektromotorische Kraft ist

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1},$$

wenn p den osmotischen Druck der $H^{\cdot}$ in der Säurelösung und p_1 den in der Alkalilösung darstellen. Die angewandten Säure- und Alkalilösungen seien normal. Dann ist die Konzentration der $H^{\cdot}$ in der Säurelösung mit Rücksicht auf die unvollständige Dissoziation sehr nahe $= 0,8$, und man kann p_1 aus der gemessenen elektromotorischen Kraft der Kette berechnen. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten tritt in diesem Falle eine nicht unerhebliche Potentialdifferenz

ein, die gebührend berücksichtigt werden muß; denn wir wollen allein die Summe der beiden an den Elektroden auftretenden Potentialdifferenzen kennen. Mit der von Nernst[1]) angebrachten Korrektion ist bei 18° $\pi = 0,81$ Volt; also

$$0,81 = 0,0575 \log \frac{p}{p_1}$$

oder

$$\frac{p}{p_1} = 10^{14,0}.$$

Die osmotischen Drucke der $H^{\cdot}$ sind den betreffenden Konzentrationen proportional; da $c = 0,8$ ist, so ist c_1, d. h. die Konzentration der Wasserstoffionen in der Basislösung, gleich $0,8 \cdot 10^{-14}$. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß nun wieder das Produkt der $H^{\cdot}$ und OH' dividiert durch die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers stets konstant sein. Die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers ist den Ionenmengen gegenüber stets so groß, daß sie als konstant betrachtet werden kann. Demnach hat auch das Ionenprodukt stets einen konstanten Wert. Die Konzentration der Wasserstoffionen in der Alkalilösung ist wie gesagt gleich $0,8 \cdot 10^{-14}$, die der OH' nach Voraussetzung gleich 0,8, demnach das Produkt gleich $(0,8)^2 \cdot 10^{-14}$. Hieraus ist unmittelbar der Dissoziationsgrad des reinen Wassers zu finden. Das Produkt der Ionen in reinem Wasser muß wieder den Wert $(0,8)^2 \cdot 10^{-14}$ haben, die Konzentrationen der $H^{\cdot}$ und OH' sind jedoch gleich. Bezeichnen wir diese mit C, so ist

$$C^2 = (0,8)^2 \cdot 10^{-14} \text{ und } C = 0,8 \cdot 10^{-7}.$$

$0,8 \cdot 10^{-7}$ normal in Bezug auf die Wasserstoffionen oder die Hydroxylionen ist danach reines Wasser. Aus Kohlrauschs Leitfähigkeitsbestimmungen ergab sich $0,75 \cdot 10^{-7}$ (S. 107), eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung, deren Bedeutung noch dadurch erhöht wird, daß auch auf andere Weise — durch das Studium der Hydrolyse von Salzlösungen und der verseifenden Wirkung des Wassers — sehr naheliegende Zahlen erhalten worden sind.

Statt Wasserstoffelektroden kann man auch Sauerstoffelektroden anwenden; die Kette muß die gleiche elektromotorische Kraft haben, weil das Konzentrationsverhältnis der $H^{\cdot}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 155. 1894.

in den beiden Lösungen gleich dem der OH' ist, was aus der Konstanz des Produktes der Konzentrationen von OH' und $H^{\cdot}$ in den beiden Lösungen im Element folgt. Nur sind mit den Sauerstoffelektroden viel schwerer konstante Werte zu erzielen, da Platinschwarz Sauerstoff nur verhältnismäßig wenig löst und sich mit dem umgebenden Sauerstoff langsamer ins Gleichgewicht setzt. Der Strom geht in beiden Fällen im Element von der Kali- zur Säurelösung (siehe S. 165).

Betont mag auch hier wiederum werden, daß — abgesehen von der zwischen den beiden Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenz — die elektromotorische Kraft der Kette nicht von dem negativen Ion der Säure und vom positiven der Basis abhängt. Dagegen muß natürlich, wenn man Säuren von gleicher molekularer Konzentration verwendet, der Dissoziationsgrad eine Rolle spielen. Die Kette Wasserstoff — Essigsäure — Kalilauge — Wasserstoff wird eine niedrigere elektromotorische Kraft zeigen als die Kette Wasserstoff — Salzsäure — Kalilauge — Wasserstoff. Die gering dissoziierte Essigsäure enthält viel weniger Wasserstoffionen als die stark dissoziierte Salzsäure, infolgedessen ist im letzteren Fall der Konzentrationsunterschied zwischen den $H^{\cdot}$ der Säure- und der Basislösung größer und die elektromotorische Kraft demgemäß höher. Gleiches gilt für die Basen. Aus den bisher über diese Verhältnisse vorliegenden Messungen kann dies mit Sicherheit geschlossen werden.

3. Konzentrations-Doppelketten.

Außer den bisher erwähnten Arten von Flüssigkeitskonzentrationsketten kann man sich eine weitere durch Kombination zweier einfacher Ketten zu einer Doppelkette herstellen. Als Typus für solch eine Doppelkette diene die viel benutzte Kalomelkette. Wir haben dabei folgende Anordnung: Zink — Zinkchlorid (konz.) — Quecksilberchlorür — Quecksilber — Quecksilberchlorür — Zinkchlorid (verd.) — Zink. Das Quecksilberchlorür bedeckt im Überschuß das metallische Quecksilber. Von der einfachen Konzentrationskette Zink — Zinkchlorid (konz.) — Zinkchlorid (verd.) — Zink unterscheidet sie sich dadurch, daß zwischen die beiden verschieden konzentrierten Zinksalzlösungen die Anordnung Quecksilberchlorür — Quecksilber — Quecksilberchlorür zwischengeschaltet ist; dadurch wird der Vorgang bei der Elektrolyse und auch die elektromotorische Kraft der Kette

geändert. Bei der einfachen Konzentrationskette Zink—Zinkchlorid findet beim Durchgang von 2 F außer dem Auflösen und dem Niederschlagen des Zinks noch eine Wanderung der Zink- und der Chlorionen aus der einen Lösung in die andere statt. Bei der Kalomelkonzentrationskette ist diese Wanderung ausgeschlossen. Lassen wir bei ihr 2 F hindurchgehen, so lösen sich in der verdünnten Lösung — der Strom geht stets so, daß sich Zink in der verdünnten Lösung auflöst und in der konzentrierten abscheidet — zwei Äquivalente Zink auf, und gleichzeitig scheiden sich zwei Äquivalente Quecksilber aus. Quecksilberionen haben wir ja aus dem gelösten Quecksilberchlorür, und die ausgeschiedenen werden sofort ersetzt, indem sich frisches Quecksilberchlorür auflöst. In der konzentrierteren Lösung gehen umgekehrt zwei Äquivalente Quecksilber in Lösung bezw. treten mit Cl′ zu festem Quecksilberchlorür zusammen, und zwei Äquivalente Zink werden ausgeschieden. Nun muß man beachten, daß, wenn in der verdünnten Lösung zwei Äquivalente metallisches Quecksilber aus dem vorrätigen festen Quecksilberchlorür entstanden sind, sich gleichzeitig zwei Äquivalente Chlorionen gebildet haben, und wenn in der konzentrierten Lösung zwei Äquivalente metallisches Quecksilber sich in festes Quecksilberchlorür umgewandelt haben, damit zwei Äquivalente Chlorionen verschwunden sind. Denken wir uns die Mengen der Lösungen so groß, daß die entstehenden Änderungen keine wesentliche Konzentrationsverschiebung herbeiführen, so ist in Summa folgendes geschehen: Zwei Äquivalente Zink und zwei Äquivalente Chlor, d. i. ein Grammmol Zinkchlorid, sind aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung übergeführt worden; die Menge des metallischen Quecksilbers und des gesamten festen Quecksilberchlorürs ist unverändert geblieben. Ist der osmotische Druck der Zinkionen in der konzentrierten Lösung p, in der verdünnten Lösung p_1, so ist der zugehörige osmotische Druck der Chlorionen $2p$ und $2p_1$. Die maximale osmotische Arbeit ist leicht zu berechnen, sie ist

$$RT \ln \frac{p}{p_1} + 2RT \ln \frac{2p}{2p_1} = 3RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Die elektrische Energie ist gleich $2F\pi$; demnach

$$\pi = \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Allgemein ist

$$\pi = \frac{k}{n_e} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo k die Anzahl Ionen angibt, in die eine Molekel des Elektrolyten zerfällt, n_e die Anzahl von F, die nötig ist, um ein Grammmol des Elektrolyten aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung zu bringen. Durch Vergleich dieser Formel mit der auf S. 167 gegebenen wird ohne weiteres klar, daß sich hier ein Weg zur Berechnung der Überführungszahl eines Elektrolyten ergibt.

Aus der Formel ist ferner ersichtlich, daß nur $\frac{p}{p_1}$, k und n_e auf π von Einfluß sind. Es folgt demnach, wie von Ostwald angegeben und von Goodwin[1]) experimentell nachgewiesen worden ist:

1. Man kann das Quecksilber und Quecksilberchlorür der Kalomelkette durch Silber und Chlorsilber ersetzen, ohne daß sich die elektromotorische Kraft ändert.

2. Man kann statt Chlorzink ebenso gut Bromzink oder Jodzink verwenden, wobei der Depolarisator[2]) ein schwer lösliches Bromid resp. Jodid sein muß, ohne daß sich die elektromotorische Kraft ändert.

3. Das Zink und Chlorzink können durch Kadmium und Chlorkadmium ersetzt werden, ohne daß sich die elektromotorische Kraft ändert.

4. Ersetzt man anderseits das Zink und Chlorzink durch Thallium und Chlorthallium, so muß die elektromotorische Kraft eine bedeutend größere sein.

5. Ersetzt man das Chlorzink durch Zinksulfat, wobei schwer lösliche Sulfate als Depolarisatoren zu verwenden sind, so muß die elektromotorische Kraft kleiner sein; ob man Quecksilberoxydulsulfat oder Bleisulfat als Depolarisator anwendet, ist gleichgültig.

Nachstehende Tabelle bestätigt diese Sätze; die Ketten sind der Kürze wegen mit dem löslichen Salz und dem Depolarisator bezeichnet.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13. 577. 1894.

[2]) Man nennt das schwer lösliche Salz Depolarisator, weil durch seine Gegenwart die Elektrode unpolarisierbar (für schwache Ströme) wird.

I.

$ZnCl_2$ — $HgCl$-, und $ZnCl_2$ — $AgCl$-Ketten bei 25°.

Konzentration des $ZnCl_2$	Beob. elektrom. Kr. von $ZnCl_2 - HgCl$	Beob. elektrom. Kr. von $ZnCl_2 - AgCl$	Berechn. elektromot. Kr. in Volt
0,2 —0,02	0,0787	0,0767	0,0797
0,1 —0,01	0,0800	0,0780	0,0818
0,02—0,002	0,0843	0,0843	0,0844
0,01—0,001	0,0861	0,0847	0,0853

Angesichts der Versuchsfehler von 1—2 Tausendstel Volt ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

II.

$ZnBr_2$ — $HgBr$-, und $ZnBr_2$ — $AgBr$-Ketten.

Konzentration des $ZnBr_2$	Beob. elektrom. Kr. von $ZnBr_2 - HgBr$	Beob. elektrom. Kr. von $ZnBr_2 - AgBr$	Berechn. elektromot. Kr. in Volt
0,2 —0,01	0,0793	0,0793	0,0797
0,1 —0,01	0,0808	0,0802	0,0818
0,02—0,002	0,0860	0,0852	0,0852
0,01—0,001	0,0863	0,0858	0,0853

Bei Ersatz von Zink und Chlorzink durch Kadmium und Chlorkadmium konnten die richtigen Werte für die elektromotorische Kraft nicht berechnet werden, da die Konzentrationen der Kadmiumionen nicht mit Sicherheit (aus Leitfähigkeitsbestimmungen) festgestellt werden konnten; denn das Chlorkadmium dissoziiert nicht nur in $Cd^{\cdot\cdot}$ und Cl', Cl', sondern in konzentrierteren Lösungen wahrscheinlich auch in $CdCl^{\cdot}$ und Cl'. Für die verdünnten Lösungen, wo nur die erste Art von Dissoziation statt hat, stimmte übrigens die Rechnung mit dem Versuch.

III.

$TlCl$ — $HgCl$-Ketten.

Konzentration des $TlCl$	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,0161—0,00161	0,102	0,114
0,008 —0,0008	0,100	0,115
0,0161—0,008	0,0328	0,033

Die Versuchsfehler waren bei diesen Messungen größer als früher.

IV.

$Zn\,SO_4$ — $Pb\,SO_4$-Ketten.

Konzentration des $Zn\,SO_4$	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,2 —0,02	0,0427	0,0453
0,1 —0,01	0,0440	0,0471
0,02—0,002	0,0522	0,0500

V.

$Zn\,SO_4$ — $Hg_2\,SO_4$-Ketten.

Konzentration des $Zn\,SO_4$	Beobachtete elektrom. Kr.	Berechnete elektrom. Kr.
0,2—0,02	0,047—0,034	0,045
0,1—0,01	0,045—0,033	0,047

Die oben angegebene Formel

$$\pi = \frac{k}{n_e} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}$$

gilt nur, solange die Löslichkeit des Depolarisators nicht in Betracht kommt. Ersetzt man z. B. in der Kalomelkette das für den vorliegenden Fall als unlöslich zu betrachtende Quecksilberchlorür durch das verhältnismäßig leicht lösliche Thalliumchlorür, so ist zu beachten, daß die Konzentrationen der Zinkionen und der Chlorionen in den beiden Lösungen nicht mehr in dem gleichen Verhältnis stehen. Denn zu den aus dem Zinkchlorid stammenden Chlorionen kommen noch die zum Thalliumchlorür gehörigen, und zwar werden nach dem Massenwirkungsgesetz, nach dem das Produkt der Konzentrationen der Thallium- und Chlorionen in der gesättigten Lösung von Thalliumchlorür konstant sein muß, in der verdünnteren Lösung von Zinkchlorid mehr als in der konzentrierteren hinzukommen. Aus dieser Betrachtung ergibt sich unter Berücksichtigung der ersten Ableitung, wenn p, p_1 die osmotischen Drucke bezw. Konzentrationen der Zinkionen und p', p_1' die der Chlorionen vorstellen,

$$2F\pi = RT \ln \frac{p}{p_1} + 2RT \ln \frac{p'}{p_1'}$$

$$\pi = \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} + \ln \frac{p'}{p_1'}\right). \qquad (1)$$

Allgemein ist

$$n_e F \pi = k_K RT \ln \frac{p}{p_1} + k_A RT \ln \frac{p'}{p_1'},$$

wo k_K und k_A die Anzahl Kationen und Anionen bezeichnen, die eine Molekel des Elektrolyten liefert, und n_e die Anzahl F, die nötig sind, um eine Molekel des Elektrolyten aus der konzentrierten in die verdünnte Lösung zu bringen.

Auch mit Hilfe der Lösungsdrucke der beiden ins Spiel kommenden Metalle (in der Kalomelkette Zink und Quecksilber) lassen sich die elektromotorischen Kräfte dieser Kette berechnen. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich in diesem Fall aus den vier Potentialsprüngen zusammen, die an den Berührungsstellen von festem Metall und Flüssigkeit stattfinden. Bedeuten P_{Zn}, P_{Hg} die Lösungsdrucke von Zink und Quecksilber, p, p_1, p'', p_1'' die osmotischen Drucke der Zink- und Quecksilberionen in der konzentrierten und in der verdünnten Lösung, n_{Zn} und n_{Hg} die Wertigkeiten der Metalle, so ist, wenn man berücksichtigt, daß der Strom im Element von der verdünnten zur konzentrierten Lösung geht,

$$\pi = \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{n_{Zn}} \ln \frac{P_{Zn}}{p_1} - \frac{1}{n_{Hg}} \ln \frac{P_{Hg}}{p_1''} + \frac{1}{n_{Hg}} \ln \frac{P_{Hg}}{p''} - \frac{1}{n_{Zn}} \ln \frac{P_{Zn}}{p}\right)$$

oder gekürzt

$$\pi = \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{n_{Zn}} \ln \frac{p}{p_1} + \frac{1}{n_{Hg}} \ln \frac{p_1''}{p''}\right)$$

$$= \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} + \ln \frac{p_1''}{p''}\right). \qquad (2)$$

Formel (1) und (2) führen zu identischen Resultaten trotz ihrer scheinbaren Verschiedenheit. In (1) bezeichnet $\frac{p'}{p_1'}$ das Konzentrationsverhältnis aller negativen Ionen der Lösungen, in (2) $\frac{p_1''}{p''}$ das Konzentrationsverhältnis der Kationen des Depolarisators. Nun ist zu berücksichtigen, daß wir es mit einer gesättigten Lösung des Depolarisators zu tun haben; demnach hat stets das Produkt der Konzentrationen der gesamten Anionen — die Anionen des eigentlichen Elektrolyts und des Depolari-

astors müssen ja stets gleichartig sein (z. B. Zinkchlorid, Quecksilberchlorür) — und der Kationen des Depolarisators einen konstanten Wert, und die einzelnen Konzentrationen stehen in ganz bestimmter Beziehung. Sind z. B. Kationen und Anionen gleichwertig, wie im angeführten Beispiel, so sind ihre beiden Konzentrationen in den Lösungen umgekehrt proportional zueinander; sind die Kationen einwertig, die Anionen zweiwertig, so sind die Konzentrationen der ersten den Quadraten der Konzentrationen der letzteren umgekehrt proportional usw. So ergibt sich die Übereinstimmung beider Formeln.

Verwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren. Nach den in den letzten Kapiteln auseinandergesetzten Verhältnissen wird die interessante Verwendung des Elektrometers als Indikator bei den verschiedenartigsten Titrationen ohne weiteres verständlich sein. Nehmen wir beispielsweise die Kette Silber — 0,1 *n* $AgNO_3$ — 0,1 *n* $AgNO_3$ — Silber mit EMK Null und setzen zu einer der beiden Lösungen Chlorkalium, so bildet sich schwerlösliches Chlorsilber, wodurch die $Ag^{\cdot}$-Konzentration vermindert wird und eine EMK entsteht, die sich bei weiterem Zusatz von Chlorkalium vergrößert und zwar zuerst langsam und dann immer schneller, bis schließlich ein Sprung eintritt, dem dann wieder ein langsames Steigen folgt. Aus der Formel $\pi = 0{,}0575 \log \frac{p}{p_1}$, in der p und p_1 die beiden $Hg^{\cdot}$-Konzentrationen sind, wird dies Verhalten klar. Geht p_1 bei gleichbleibendem p auf 0,01 seines ursprünglichen Wertes herab, so wird $\pi = 2 \cdot 0{,}0575$ Volt. Um dies zu erreichen, muß man zu 1000 *ccm* 0,1 *n* $AgNO_3$ (rund) 980 *ccm* 0,1 *n* KCl setzen, bei Annahme völliger Dissoziation in beiden Lösungen. Um den verminderten Wert p_1 wiederum auf 0,01 herabzusetzen, wodurch die gleiche Änderung von $2 \cdot 0{,}0575$ Volt hervorgebracht wird, bedarf man jetzt nur noch des Zusatzes von 19,8 *ccm*, dann von 0,198 *ccm* 0,1 *n* · KCl usw. Am meisten wird die Potentialdifferenz durch den Zusatz von KCl in dem Augenblick gesteigert, in dem der letzte Rest des Silbernitrats verschwindet, oder besser gesagt, die $Ag^{\cdot}$- und Cl'-Konzentrationen nahe gleich sind. Der Anstieg bei weiterem Zusatz von KCl erfolgt dann nur langsam in dem Maße als nach

dem Massenwirkungsgesetz die $Ag^{\cdot}$-Konzentration durch Vermehrung von Cl' zurückgedrängt wird. Den Sprung kann man, wenn die ursprüngliche $Ag^{\cdot}$-Konzentration bekannt ist, zur Bestimmung der Halogene benutzen.[1] Auch für Säure- und Alkali-Titrationen kann man mit Hilfe von zwei Wasserstoffelektroden dies Verfahren gebrauchen.[2]

Flüssigkeitsketten.

Schon bei Betrachtung der Konzentrationsketten habe ich darauf hingewiesen, daß mitunter an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten eine Potentialdifferenz auftritt. Diese Vermutung hegte man seit langer Zeit, doch konnte man zu keiner klaren Vorstellung über das Zustandekommen einer solchen gelangen. Sehr bekannt ist die Becquerelsche Säure-Alkali-Kette. Taucht man zwei Platinelektroden, die miteinander in Verbindung stehen, in Säure und Alkali, so wird die Säure-Elektrode positiv, die andere negativ geladen, und man erhält eine je nach den Umständen schwankende Potentialdifferenz, die über 0,6 Volt betragen kann. Fälschlicherweise hat man früher ausschließlich als ihre Ursache die bei der Neutralisation von Basis mit Säure stattfindende Wärmetönung aufgefaßt. In der Tat haben wir, wie schon erörtert ist, in der Hauptsache eine Konzentrationskette vor uns, an beiden Elektroden haben wir den Sauerstoff der Luft und in der Säurelösung wenig, in der Alkalilösung viel OH'-Ionen. Da aber die Elektroden stets aus gewöhnlichem Platin bestanden, das nur wenig Gas aufzunehmen vermag, und bei dem ein Gleichgewichtszustand, der darin besteht, daß die Konzentration des im Platin gelösten Sauerstoffes gerade dem Drucke des Sauerstoffes in der Umgebung entspricht, wie es beim platinierten Platin geschieht, praktisch nicht herstellbar ist, so gibt die Kette unsichere und schwankende Werte. Ein merkbarer Strom kann bei dieser Anordnung überhaupt nicht zustande kommen, da die Menge des im Platin gelösten Sauerstoffes außerordentlich gering ist und nach Verbrauch sich nur äußerst langsam aus der Luft wieder ersetzt. Verunreinigungen mit anderen Gasen, wie mit Wasserstoff, werden auch noch von Einfluß auf die Potentialdifferenz sein.

---

[1] R. Behrend, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 466. 1893.
[2] W. Böttger, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 253. 1897.

Daß wir heutzutage über die Flüssigkeitsketten im klaren sind, verdanken wir wiederum Nernst,[1]) der ihre Theorie zuerst entwickelte. Denken wir uns eine Lösung z. B. von Chlorwasserstoffsäure gegen eine verdünntere Lösung oder gegen reines Wasser geschaltet, so wird der Chlorwasserstoff in das Wasser hineindiffundieren. Nun sind die Wasserstoff- und die Chlorionen selbständige Teilchen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes bewegen. Da die Wasserstoffionen schneller wandern, so wird die vordere Diffusionslinie bald aus Wasserstoffionen bestehen und, da diese Ionen positiv geladen sind, das Wasser, bezw. die verdünnte Lösung, positiv elektrisch werden, während die Lösung negative Ladung zeigt. Infolge der elektrostatischen Anziehung werden nun die positiven Wasserstoffionen in ihrem Lauf gehemmt, die negativen Chlorionen beschleunigt werden, und es wird sich ein Zustand herstellen, bei dem beide Ionen gleich schnell wandern. Die elektrostatische Anziehung und damit die Potentialdifferenz bleibt solange bestehen, bis beide Lösungen homogen geworden sind. Die ungleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist demnach die Ursache für das Auftreten einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierten Lösungen.

Hat das negative Ion die größere Wanderungsgeschwindigkeit, so wird die verdünnte Lösung offenbar negativ elektrisch werden, sodaß als allgemein gültig ausgesprochen werden kann: Die verdünnte Lösung zeigt die Elektrizität des schneller wandernden Ions an.

Aber nicht nur qualitativ können wir uns über die Entstehung einer Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten Rechenschaft geben, sondern sie in vielen Fällen auch quantitativ berechnen und die Richtigkeit der Rechnung an der Erfahrung prüfen. Hierzu nehmen wir zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten, die miteinander in Berührung sind. Die Überführungszahl des positiven Ions sei $1-\mathfrak{n}$, die des negativen $\mathfrak{n}$. Leiten wir nun die Elektrizitätsmenge F von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung im Elek-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 129. 1889.

trolyten, so werden $1-\mathfrak{n}$ positive Grammionen aus der konzentrierten in die verdünnte und gleichzeitig $\mathfrak{n}$ negative Grammionen aus der verdünnten in die konzentrierte Lösung wandern. Ist p die Konzentration der positiven und der negativen Ionen in der konzentrierten, p_1 die in der verdünnten Lösung, so ist die maximale Arbeit, wenn wir uns diesen Vorgang auf osmotischem Wege vollzogen denken,

$$(1-\mathfrak{n})\, RT \ln \frac{p}{p_1} - \mathfrak{n}\, RT \ln \frac{p}{p_1}$$

$$= (1-2\mathfrak{n})\, RT \ln \frac{p}{p_1},$$

oder wenn wir (S. 61) $\mathfrak{n} = \dfrac{l_A}{l_K + l_A}$ setzen,

$$= \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Somit ist

$$\pi = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}. \qquad \text{(a)}$$

Ist l_K größer als l_A, so geht der Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung, ist l_A größer als l_K, so geht er umgekehrt von der verdünnten zur konzentrierten im **Element** selbst. Ist endlich $l_K = l_A$, so ist keine Potentialdifferenz und demnach auch kein Strom vorhanden.

Nernst hat nun solche Flüssigkeitsketten hergestellt, in denen nur die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen zur Wirkung gelangten, und hat die beobachtete mit der nach der eben abgeleiteten Formel berechneten elektromotorischen Kraft verglichen. Folgende Anordnung war getroffen:

Quecksilber — Quecksilberchlorür — 0,1 n. Chlorkalium —(I.) 0,01 n. Chlorkalium —(II.) 0,01 n. Chlorwasserstoffsäure —(III.) 0,1 n. Chlorwasserstoffsäure —(IV.) 0,1 n. Chlorkalium — Quecksilberchlorür — Quecksilber.

Da die beiden Enden symmetrisch sind, heben sich die dort auftretenden Potentialdifferenzen auf, und wir haben nur die vier an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten vorhandenen in Rechnung zu ziehen. Nun ist zu beachten, daß auch für die Flüssigkeitsketten, soweit unsere Erfahrung reicht, der Satz

gilt, daß es nur auf das Verhältnis, nicht auf die absoluten Werte der osmotischen Drucke, bezw. der Konzentrationen ankommt. (Nernsts »Superpositionsprinzip«, weil jedes System aus dem anderen durch n-fache Superposition entstanden gedacht werden kann.) Demnach ist die Potentialdifferenz von II gleich und entgegengesetzt der bei IV. Es bleiben also nur die beiden Potentialdifferenzen bei I und bei III übrig, und diese sind nach obiger Formel berechenbar. Sind l'_K und l'_A die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kalium- und Chlorionen, l''_K und l''_A ($= l'_A$ in diesem Falle, da die negativen Ionen die gleichen sind) die Wanderungsgeschwindigkeiten der Wasserstoff- und der Chlorionen, sind ferner p und p_1 die osmotischen Drucke der Kalium- und Chlorionen in der konzentrierteren und verdünnteren Chlorkaliumlösung, p' und p_1' die der Wasserstoff- und Chlorionen in den entsprechenden Chlorwasserstoffsäurelösungen, so ist die Summe der Potentialdifferenzen

$$\pi = \frac{l'_K - l'_A}{l'_K + l'_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1} - \frac{l''_K - l''_A}{l''_K + l''_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p'}{p_1'},$$

und da $\frac{p}{p_1} = \frac{p'}{p_1'}$: $\pi = \left(\frac{l'_K - l'_A}{l'_K + l'_A} - \frac{l''_K - l''_A}{l''_K + l''_A} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}$

Beobachtet wurde $\pi = -0{,}0357$; das negative Vorzeichen ist zu setzen, weil der Strom die Kette in der Richtung von IV nach I durchfloß und wir bei der Ableitung den Strom als positiv genommen haben, der in der Kette von der konzentrierteren zur verdünnteren Chlorkaliumlösung geht. Mit Berücksichtigung der unvollständigen Dissoziation berechnet sich ein um 4—5% abweichender Wert.

Nach Formel (a) läßt sich nur die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierten Lösungen eines und desselben binären Elektrolyten berechnen.

Haben wir es mit einem Elektrolyten zu tun, der ungleichwertige Ionen liefert, so gilt die Formel

$$\pi = \frac{\frac{l_K}{n_e} - \frac{l_A}{n'_e}}{l_K + l_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}, \qquad \text{(b)}$$

in der n_e die Wertigkeit des positiven und n'_e die des negativen Ions bedeutet.

Kommen zwei verschiedene binäre Elektrolyte zusammen, z. B. Chlorkalium und Chlorwasserstoffsäure, so wird die Rech-

nung schwierig. Nur für den Fall, daß die Gesamtkonzentrationen der Ionen in den beiden Lösungen gleich sind, gelangt man zu folgendem einfachen Ausdruck:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{l'_K + l''_A}{l''_K + l'_A}. \qquad \text{(c)}$$

wo l'_K und l'_A zu den Ionen des einen, l''_K und l''_K zu denen des anderen Elektrolyten gehören.

Noch schwieriger gestaltet sich die Rechnung, wenn der eine Elektrolyt mehrwertige Ionen enthält. Sind sämtliche Ionen der beiden binären Elektrolyte mehr- und dabei gleichwertig, so gilt bei gleicher Ionenkonzentration

$$\pi = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{l'_K + l''_A}{l''_K + l'_A}, \qquad \text{(d)}$$

worin n_e die Wertigkeit der Ionen bedeutet.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß für Flüssigkeitskombinationen im allgemeinen ein Spannungsgesetz, wie es von Volta für die Metalle aufgestellt ist, nicht besteht. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß die auf Seite 186 angegebene und von Nernst gemessene Flüssigkeitskette einen Strom gibt. Ein nur aus Metallen bestehender Stromkreis liefert uns bei konstanter Temperatur niemals einen elektrischen Strom; ordnen wir dagegen obige Flüssigkeitskette unter Fortlassung von Quecksilber und Quecksilberchlorür kreisförmig an, sodaß wir nebenstehendes Gebilde bekommen, so erhalten wir einen Strom von der früher berechneten Stärke. Durch Induktionswirkungen könnte man seine Existenz nachweisen. Der Strom dauert solange, bis sich die verschiedenen Ionenkonzentrationen ausgeglichen haben.

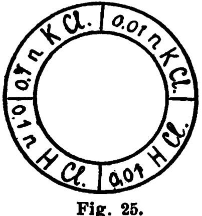


Fig. 25.

Nur für verschieden konzentrierte und hintereinandergeschaltete Lösungen eines und desselben Elektrolyten gilt das Spannungsgesetz. Man kann sich davon überzeugen, indem man die an den verschiedenen Berührungsstellen auftretenden Potentialdifferenzen addiert. Man bekommt dann als Summe einen Wert, der dem gleich ist, den man beim unmittelbaren Zusammenbringen der ersten und letzten Lösung erhält. Die Zwischenglieder spielen demnach in diesem Falle keine Rolle.

Bei der Besprechung der Konzentrationsketten haben wir die Verhältnisse meistens so gewählt, daß die an den Berührungsstellen auftretenden Potentialdifferenzen zu vernachlässigen sind.[1]) Unter diesen Umständen ist die elektromotorische Kraft, wenn ein Metall in zwei verschieden konzentrierte Lösungen seiner Salze taucht, wie wir früher gesehen haben:

$$\pi = \frac{RT}{Fn_e} \ln \frac{p}{p_1},$$

wo die Buchstaben die gewöhnliche Bedeutung haben. Zu dieser Formel waren wir gelangt durch Summierung der an beiden Elektroden auftretenden Potentialunterschiede, also mit Benutzung des Begriffes des elektrolytischen Lösungsdruckes. Bei der Summierung hob sich dann der Lösungsdruck, der an den beiden gleichartigen Metallelektroden denselben Wert hat, heraus, und obiger Ausdruck blieb übrig.

Aber noch auf einem anderen Wege ohne Hilfe des Begriffes des Lösungsdruckes, auf dem sogenannten rein energetischen Wege konnten wir zur Kenntnis von π gelangen. Ohne uns eine nähere Vorstellung von der Art, wie der elektrische Strom und eine Potentialdifferenz zustande kommen, zu machen, betrachteten wir nur den Zustand der zu untersuchenden Kombination vor und nach dem Hindurchgehen einer bestimmten Elektrizitätsmenge, berechneten die maximale Arbeit, die wir gewinnen konnten, wenn wir auf osmotischem Wege aus dem Anfangs- in den Endzustand übergingen, und setzten diese der elektrischen Energie gleich. Die auf beide Arten erhaltenen Werte von π stimmten ausnahmslos überein.

Wir wollen jetzt weiter die Probe machen, ob auch in den Fällen, daß an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine Potentialdifferenz auftritt, die beiden Betrachtungsweisen die gleichen Resultate liefern, und wählen hierzu die Konzentrationskette Zink — Zinkchlorid (kon.) — Zinkchlorid (verd.) — Zink.

1. Berechnung von π mit Hilfe des elektrolytischen Lösungsdruckes.

Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich aus drei Potentialsprüngen zusammen: den beiden an den Elektroden und

[1]) Über einen Kunstgriff zur Erreichung dieses Zieles vergleiche Bugarszky, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 145. 1897.

Allgemeine Betrachtungen über Konzentrations- und Flüssigkeitsketten.

Sämtliche bisher besprochene Ketten haben gemeinsam, daß die gelieferte elektrische Energie nicht aus chemischer Energie erzeugt wird. Fast stets fand nur ein Übergang von einem höheren Druck zu einem niederen statt, und tut dies ein (ideal) gasförmiger oder gelöster Stoff, so ändert sich sein Energieinhalt nicht. Aus der unveränderten inneren Energie kann also auch bei derartigen Elementen die geleistete Arbeit nicht stammen; sie stammt aus der Wärme der Umgebung. Es stellen uns demnach diese galvanischen Elemente nur Maschinen dar, die die Wärme der Umgebung in elektrische Energie umwandeln.

Nach der allgemein gültigen Helmholtzschen Formel ist (siehe S. 140)

$$F\pi - Q = FT\frac{d\pi}{dT};$$

nun ist in diesem Falle Q, die chemische Wärmetönung, Null, folglich ist

$$F\pi = FT\frac{d\pi}{dT}$$

oder

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}; \quad \pi = T\frac{d\pi}{dT}.$$

Durch Integration folgt

$$\ln \pi = \ln T + k$$

oder

$$\frac{\pi}{T} = k'.$$

Die Änderung der elektromotorischen Kraft dieser Ketten mit der Temperatur wird dargestellt durch das Verhältnis der betreffenden elektromotorischen Kraft zu der zugehörigen absoluten Temperatur; die elektromotorische Kraft dieser Kette ändert sich proportional der Temperatur; beim Gebrauch kühlt sich die Kette, da sie alle Wärme aus der Umgebung aufnehmen muß, natürlich ab.

Zu diesem Ergebnis gelangen wir auch noch auf anderem Wege. Die elektromotorische Kraft einer der früher besprochenen Konzentrations- oder Flüssigkeitsketten ist allgemein

$$\pi = x \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_1}, \tag{a}$$

woraus

$$\frac{\pi}{T} = x \frac{R}{F} \ln \frac{p}{p_1}. \tag{b}$$

Differenzieren wir nach T, so erhalten wir

$$\frac{d\pi}{dT} = x \frac{R}{F} \ln \frac{p}{p_1}, \tag{c}$$

wenn wir x und $\ln \frac{p}{p_1}$ für »ideale Lösungen« als angenähert unabhängig von der Temperatur betrachten.

Durch Kombination mit (b) erhalten wir wiederum

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}.$$

Nun ist aber wohl zu beachten, daß die elektromotorischen Kräfte nur für den Fall streng richtig berechnet sind, daß einmal die Lösungen so verdünnt sind, daß die Gasgesetze gelten. Denn unter dieser Voraussetzung sind die maximalen Arbeiten berechnet worden. In Wirklichkeit arbeitet man oftmals mit Lösungen, die beim Vermischen eine beträchtliche Wärmetönung ergeben, die also keineswegs mehr ideal sind. Das Q in der Helmholtzschen Formel ist demnach für diese Lösungen nicht Null, und es kann nicht mehr die Beziehung gelten

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}.$$

Sodann ist zu beachten, daß die Helmholtzsche Formel in obiger Gestalt nur giltig ist, wenn der durch die Bewegung einer bestimmten Elektrizitätsmenge bewirkte chemische Vorgang im Element keine Funktion der Temperatur ist, und dies ist für die meisten Konzentrationsketten bez. Flüssigkeitsketten, da die Überführungszahl $\mathfrak{n}$ und mitunter auch die Wertigkeit n_e Temperaturfunktionen sind, ebenso nicht der Fall. Aus diesem Grunde kann auch bei der zweiten Ableitung x nicht als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. In Übereinstimmung mit diesen Erwägungen lehrt denn auch die Erfahrung, daß die elektromotorische Kraft dieser Ketten im allgemeinen sich keineswegs proportional der absoluten Temperatur ändert.

Noch in einer andern Hinsicht bietet die Anwendung der Helmholtzschen Formel auf die Konzentrationsketten Interesse. Gewöhnlich ist die EMK einer Kette aus den Wärmetönungen allein, wie schon oft betont, nicht berechenbar. Hier gibt es aber derartige Fälle; genauer gesagt: Der Wert $\frac{d\pi}{dT}$, den wir noch zur Ermittelung von π neben Q (S. 140) brauchen, ist bei manchen Konzentrationsketten mit Hilfe von Q direkt zu berechnen, wie van't Hoff, Cohen und Bredig gezeigt haben.[1]) Betrachten wir die Kette Quecksilber — Hg_2SO_4 (fest) — gesätt. Lösung von Glaubersalz — 0,25 n. Na_2SO_4 — (fest) Hg_2SO_4 — Quecksilber, so wird offenbar die EMK der Kette π bei der Temperatur gleich Null, bei welcher die gesättigte Glaubersalzlösung auch 0,25 n. wird. Dies findet bei — 16,2° statt. Lassen wir bei — 16,2° Strom durch die Kette gehen, so geht Glaubersalz in Lösung bez. scheidet sich aus, und Q ist aus seiner Lösungs- und Verdünnungswärme leicht zu berechnen und die Anwendung der Helmholtzschen Formel gibt: $\left(\frac{d\pi}{dT}\right)_{t=-16,2^0} = -\frac{Q}{FT}$.

Multipliziert man diesen Wert von $\frac{d\pi}{dT}$ mit 16,2, so erhält man einen vorläufigen Wert für π bei 0°. Mit Hilfe dieses Wertes und dem genauen Wert von Q bei 0° kann man dann $\left(\frac{d\pi}{dT}\right)_{t=-0^0}$ berechnen. Nimmt man jetzt das Mittel von $\left(\frac{d\pi}{dT}\right)_{t=-16,2^0}$ und $\left(\frac{d\pi}{dT}\right)_{t=-0^0}$ und multipliziert dies mit 16,2, so erhält man einen genaueren Wert von π bei 0°, den man durch Wiederholung der Rechnung noch richtiger gestalten kann. Die direkt gemessenen Werte zeigten mit den so berechneten gute Übereinstimmung.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 453. 1895. Auch hierbei müßte, worauf Nernst gelegentlich hingewiesen hat, wegen der Veränderlichkeit von $\mathfrak{n}$ die abgeänderte Helmholtzsche Formel $\frac{Fd\pi}{dT} - \frac{F\pi d\mathfrak{n}}{\mathfrak{n}dT} = \frac{F\pi - Q}{T}$ benutzt werden.

Gerade aus diesem Beispiel erhellt, daß es nicht sachgemäß ist, die Verdünnungs- oder Lösungswärme usw. ausschließlich als Quelle für die elektrische Energie hinzustellen, denn bei — 16,2° ist z. B. die Lösungswärme des Glaubersalzes sehr groß, die elektrische Energie aber gleich Null. Dagegen steht der Temperaturkoëffizient der EMK mit dieser Größe in enger Verbindung, und dies erscheint erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die Lösungswärme in naher Beziehung zum Temperaturkoëffizienten des Logarithmus der Konzentration steht (worauf hier nicht näher eingegangen werden kann), und von den Logarithmen der Konzentrationen die EMK ja abhängt.

Auch bei der Konzentrationskette z. B. Platinschwarz mit Wasserstoff — Basis — Säure — Platinschwarz mit Wasserstoff beruht die elektromotorische Kraft der Kette im wesentlichen auf den Konzentrationsverschiedenheiten der Wasserstoffionen in den beiden Lösungen. Die Neutralisation von Basis und Säure findet bei der Betätigung der Kette nicht an der Berührungsstelle, sondern an den beiden Elektroden statt. Aus der dieser Reaktion entsprechenden Wärmetönung, d. i. der Neutralisationswärme, kann also die EMK der Kette nur mit Hilfe des Temperaturkoëffizienten berechnet werden.

Thermoketten. Spannungsgesetz.

Im Anschluß an die soeben behandelten Ketten sei mit einigen Worten der Thermoketten gedacht. Auch bei diesen wird Wärme in elektrische Energie verwandelt, jedoch geschieht die Umwandlung infolge der Erzeugung einer Temperaturdifferenz. Bei den Konzentrationsketten wird ja Wärme von konstanter Temperatur in elektrische Energie verwandelt, indem gleichzeitig Stoffe von höherer Konzentration in niedere Konzentration übergehen. Man darf diese Tatsache nicht als eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes auffassen. Nach ihm darf nur bei einem Kreisprozeß keine Wärme bei konstanter Temperatur in Arbeit umgesetzt werden, bei einseitig verlaufenden Vorgängen kann dies sehr wohl geschehen.

Der Potentialsprung an einer Elektrode wird dargestellt durch den Ausdruck

$$\pi = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P}{p},$$

er ist demnach abhängig von der absoluten Temperatur. Haben wir etwa die Anordnung Zink — Zinksulfat — Zink, so gibt diese bei konstanter Temperatur keine elektrische Energie, weil die beiden in Frage kommenden Potentialsprünge einander gleich und entgegengerichtet sind. Erwärmen wir die Berührungsstelle der einen Elektrode mit der Flüssigkeit, so ändert sich der zugehörige Potentialsprung, und es entsteht ein Strom. Da auch die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretende Potentialdifferenz proportional der absoluten Temperatur ist, so ist sofort verständlich, daß nachstehende kreisförmige Anordnung ebenfalls einen Strom liefert:

Lösung von der Konzentration C_1 T_1
» » » » C_2 T_2
» » » » C_1

Da jedoch der osmotische Druck, der Lösungsdruck und die Überführungszahlen Funktionen der Temperatur sind, so ist eine Berechnung der elektromotorischen Kraft einer solchen Thermokette ohne weiteres nicht möglich. Wegen näherer Einzelheiten verweise ich auf die Originalarbeit von Nernst (Zeitschrift f. physik. Chem. 4, 169. 1889), dem wir diese Theorie verdanken.

Eine andere Art von Thermoketten sind die von Seebeck 1821 entdeckten, bei denen nur Leiter erster Klasse im Stromkreise vorhanden sind:

Metall 1 — Metall 2 — Metall 1.
T_1 T_2

Diese Ketten haben insofern ein besonderes Interesse, als sie dazu benutzt worden sind, die zwischen zwei Metallen bestehende Potentialdifferenz numerisch festzustellen. Da es sich bei einer Thermokette nur um Umwandlung von Wärme der Umgebung in elektrische Energie handelt, gilt nach S. 192

$$\frac{\pi}{T} = \frac{d\pi}{dT}; \; \pi = T\frac{d\pi}{dT},$$

und zwar scheint diese Beziehung für die ganze Kette sowie auch für jeden einzelnen Potentialsprung giltig. Wir brauchen also nur die Änderung des an der Berührungsstelle zweier Metalle stattfindenden Potentialsprunges mit der Temperatur, d. i.

$$\frac{d\pi}{dT},$$

zu kennen, um π, d. h. den Potentialsprung zwischen den beiden Metallen bei der bekannten Temperatur T, berechnen

zu können. Dieser Wert $\frac{d\pi}{dT}$ wird uns aber unmittelbar durch die elektromotorische Kraft einer Thermokette geliefert, die aus den beiden Metallen besteht, und in der die eine Lötstelle die Temperatur T, die andere die Temperatur $T + dT$ hat; denn herrscht die konstante Temperatur T, so ist die gesamte elektromotorische Kraft Null, weil die beiden Potentialsprünge gleich und entgegengerichtet sind. Nur dadurch, daß sich der eine Potentialsprung mit wechselnder Temperatur ändert, bekommt die elektromotorische Kraft einen bestimmten Wert, nämlich den der Änderung des Potentialsprunges. Und für $dT = 1$ ist die elektromotorische Kraft der Thermokette direkt $= d\pi$.

Die Rechnung ergibt für π sehr kleine Werte bei den verschiedensten Metallkombinationen, bei einigen in maximo wenige Hundertstel Volt, bei Zimmertemperatur. Auf letztere Metalle bezw. Metallegierungen ist bei der Herstellung von Thermosäulen besonders zu achten. Eine auffallend hohe EMK gibt übrigens, wie nebenbei bemerkt sei, die Kombination Schwefelkupfer-Kupfer, nämlich 0,2 bis 0,3 Volt, wenn die eine Kontaktstelle auf etwa 500° gebracht wird.

Man kann sich die Frage vorlegen, ob es nicht wirtschaftlich aussichtsvoll ist, sich zur Erzeugung von elektrischer Energie an Stelle von Dampfmaschinen derartiger Thermosäulen zu bedienen. Denn der die Energie liefernde Vorgang, Wärmeübergang von höherer zu niederer Temperatur, ist in beiden Fällen der gleiche. Der maximale Nutzeffekt läßt sich gemäß dem zweiten Hauptsatz in identischer Weise berechnen, und die Maschine sucht an Einfachheit ihresgleichen und übertrifft die Dampfmaschine insbesondere auch darin, daß bei ihr eine größere Temperaturdifferenz erzeugt werden kann. In der Tat liegt die Möglichkeit eines solchen Ersatzes vor, wenn er auch zur Zeit nicht vorhanden ist, namentlich infolge der zu teuren Konstruktion, der großen Wärmeverluste durch Leitung und des zu großen inneren Widerstandes der Elemente, der die Ausnutzung eines Teiles der erzeugten Energie in Form von Arbeit verhindert. Auch neuerdings angestellte Versuche scheinen darzutun, daß das Problem, Wärme in elektrische Energie auf diesem Wege zu verwandeln, keineswegs aussichtslos ist.[1])

---

[1]) Heil, Zeitschr. f. Elektrochemie, **9**, 91. 1903.

Das Ergebnis unserer vorher ausgeführten Rechnung steht mit der früheren Annahme, daß in den Ketten der Hauptsitz der EMK an der Berührungsstelle der Elektrode und Flüssigkeit zu suchen ist, im besten Einklang. Die Ableitung selbst erscheint aber nicht, jedenfalls nicht für alle Fälle, zutreffend, wenn wir die experimentellen Messungen genauer ansehen; denn wir finden, daß π nicht durchweg, sondern nur bei einigen Metallkombinationen innerhalb beschränkter Temperaturgrenzen, proportional der absoluten Temperatur ist.

Viele Paare zeigen sogenannte Umkehrpunkte, d. h. ihre EMK nimmt mit steigender Temperaturdifferenz ab, wird dann Null, worauf Richtungswechsel des Stromes erfolgt. Es müssen also neben dem angenommenen Vorgang an der Berührungsstelle der beiden Metalle noch andere einhergehen. Immerhin ergibt sich kein Anhaltspunkt dafür, daß zwischen zwei Metallen eine beträchtliche Potentialdifferenz herrscht, im Gegenteil, das Vorhandensein geringer Potentialunterschiede ist entschieden wahrscheinlich gemacht worden.

Für diese kleinen zwischen den Metallen bestehenden Potentialunterschiede muß das Spannungsgesetz gelten, d. h. eine nur aus Metallen bestehende Kette darf bei konstanter Temperatur keine elektrische Energie liefern. Dies erfordert der zweite Hauptsatz der Energetik. Denn wir würden sonst beliebige Wärmemengen von konstanter Temperatur in Arbeit umsetzen können, ohne irgend eine sonstige Änderung des Systems, was soviel hieße, daß durch einen isothermen Kreisprozeß Wärme in Arbeit umgesetzt würde. Denn das Charakteristische eines Kreisprozesses ist ja, daß der Endzustand dem Anfangszustand gleicht und somit das System ungeändert ist. Durch das Bestehen dieses Spannungsgesetzes wird jedoch nicht das von Volta aufgestellte erklärt, denn es handelt sich bei dem letzteren um viel größere Kräfte. Volta dachte sich ja die an der Berührungsstelle von Metall und Flüssigkeit auftretenden Potentialsprünge an die Berührungsstelle der Metalle verlegt. Um sein Gesetz zu bestätigen, müssen wir also nachweisen, daß für die an der Berührungsstelle von Metallen und Flüssigkeiten auftretenden Potentialsprünge ein solches Gesetz gilt.

Dies ist in der Tat der Fall; denn zwischen einem Elektrolyten und einem Metall besteht ein ganz bestimmter Potentialsprung, woraus unmittelbar folgt, daß, falls etwa Zink in Be-

rührung mit einem Elektrolyten, der das Potential Null haben mag, das Potential 3 erhält, Kadmium 2, Kupfer 1, die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Zink gleich der zwischen Kupfer und Kadmium + der zwischen Kadmium und Zink sein, das Spannungsgesetz also Geltung haben muß. Für galvanische Ketten ist das Spannungsgesetz nur angenähert gültig. Die Anordnung Zink — Zinksulfat — Kupfersulfat — Kupfer sollte nach ihm die gleiche elektromotorische Kraft zeigen wie die Anordnung Zink — Zinksulfat — Kadmiumsulfat — Kadmium — Kadmiumsulfat — Kupfersulfat — Kupfer, Zink- und Kupfersulfat natürlich in beiden Fällen in ungeänderter Konzentration. Es ist dies jedoch nur ausnahmsweise streng der Fall; die meistens an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen machen das Gesetz zu einem nur angenähert gültigen.

Daß bei reinen Flüssigkeitsketten nur in einem bestimmten Fall das Spannungsgesetz gilt, ist schon früher besprochen worden.

Chemische Ketten.

Wir wollen von den bisher behandelten Ketten, bei denen die Elektroden stets von gleicher Natur waren, und die sich, wenigstens in den meisten Fällen, als Konzentrationsketten gekennzeichnet hatten, solche mit chemisch verschiedenen Elektroden, die »chemischen Ketten« unterscheiden, in denen chemische Energie in elektrische umgewandelt wird. Ein Typus für diese Art von Ketten ist das oft erwähnte Daniell-Element: Zink — Zinksulfat — Kupfersulfat — Kupfer. Bei der Betätigung dieses Elementes geht Zink aus dem metallenen in den Ionen- und Kupfer aus dem Ionen- in den metallenen Zustand über. Bei diesem Vorgang findet, im Gegensatz zu den idealen Konzentrationsketten, eine Änderung der inneren Energie des Elementes statt, und die Energiedifferenz kann als die Hauptquelle der entstehenden elektrischen Energie gelten. Statt positive Ionen an der einen Elektrode ein- und an der anderen austreten zu lassen, können wir auch negativen Ionen diese Rolle zuerteilen. Die Kette : platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff — Kalilauge — Chlorkalium — platiniertes Platin umgeben von Chlor — läßt (je nach den Umständen kann der Strom auch umgekehrt gehen) in der Kalilauge Hydroxylionen entstehen

und aus der Chlorkaliumlösung Chlorionen in »gewöhnliches« Chlor übergehen.

Schließlich können gleichzeitig an der einen Elektrode positive, an der anderen negative Ionen sich bilden. Die Kette : Zink — Zinksulfat — Chlorkalium — platiniertes Platin umgeben von Chlor — verwirklicht diesen letzteren Fall. Zu berücksichtigen ist bei all diesen Ketten neben den Potentialsprüngen an den beiden Elektroden die etwaige an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende Potentialdifferenz.

Die elektrische Energie können wir, wie schon früher erwähnt, vermittels der Helmholtzschen Formel aus der Wärmetönung des chemischen Vorganges und dem experimentell bestimmten Temperaturkoëffizienten berechnen. Das Element soll bei seiner Betätigung die maximale Arbeit, die bei der im Element vor sich gehenden Zustandsänderung gewonnen werden kann, in Gestalt von elektrischer Energie liefern. Diese Arbeit steht eben mit der im Kalorimeter meßbaren Wärmetönung des entsprechenden chemischen Vorganges in dem durch die Helmholtzsche Formel gegebenen Zusammenhang. Nun gibt es, wie die Formel lehrt, Elemente, in denen die Änderung, die die innere oder chemische Energie erleidet, gerade gleich der gewonnenen elektrischen Energie ist. Wir können diese als Maschinen auffassen, die derart betrieben werden, daß die ganze hineingesteckte Energie in eine andere Energieart transformiert werden kann. Sodann gibt es Elemente, in denen nur ein Teil der chemischen Energie in elektrische umgesetzt wird; diese sind Maschinen mit einem solchen Betriebe zu vergleichen, daß nur ein Teil der hineingesteckten Energie in eine andere Energieart transformiert wird und der Rest stets als Wärme verloren geht. Schließlich kennen wir eine dritte Art von Elementen, die mehr elektrische Energie liefern, als der von der chemischen Energie der im Element sich abspielenden Vorgänge herrührende Betrag ausmacht. Diese Elemente stellen Maschinen vor, die neben der hineingesteckten Energie noch Wärme aus der Umgebung in Arbeit umwandeln. Denken wir uns bei dieser letzten Art den Arbeitsanteil, der aus der Wärme der Umgebung gewonnen wird, immer größer werdend, so kommen wir schließlich zu Ketten, bei denen ebenfalls wie bei den Konzentrationsketten die innere Energie ungeändert bleibt und nur

Wärme aus der Umgebung umgewandelt wird, und es würde einigermaßen fraglich sein, ob man solche Ketten noch als chemische bezeichnen wollte. Ein scharfer Unterschied zwischen chemischen und nicht-chemischen Ketten existiert also in dieser Hinsicht, wie aus den Auseinandersetzungen ersichtlich ist, nicht, die Ketten gehen ineinander über; doch empfiehlt es sich in formaler Hinsicht diesen Unterschied zu machen.

Den Einfluß, den die Konzentrationsänderung des Elektrolyten in einer beliebigen chemischen Kette auf die EMK ausübt, können wir aus unsern bei den Konzentrationsketten erworbenen Erfahrungen voraussagen. Bei der Betätigung des Daniellelementes treten Zinkionen in die Zinksulfatlösung ein und Kupferionen werden aus der Kupfersulfatlösung ausgeschieden. Erhöhen wir die Konzentration der Zinkionen, so können neue offenbar schwerer in die Lösung treten: die EMK fällt; erhöhen wir dagegen die Konzentration der Kupferionen, so erleichtern wir ihre Ausscheidung: die EMK sinkt, und bei gleichmäßiger Konzentrationsänderung beider Längen bleibt die EMK ungeändert, da sich die Wirkungen an den beiden Elektroden gerade kompensieren. Es gilt die allgemeine Regel, daß die EMK eines Elementes verkleinert wird, wenn an der Elektrode, die bei der Betätigung Ionen aussendet, die zugehörige Lösung konzentriert wird; hingegen erhöht die EMK eine Konzentrierung der Lösung an der Elektrode, auf der Ionen sich ausscheiden. Eine Kette Zink — Zinksulfat — Salzsäure — Chlor wird durch Verdünnen beider Lösungen ihre E. K. erhöhen.

Die Größe der Änderung des Potentialsprunges bez. der gesamten EMK läßt sich nach der für die Konzentrationskette giltigen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p}{p_1}$$

unmittelbar ausrechnen. Handelt es sich beispielsweise um einwertige Ionen und wird die 1 n Ionenkonzentration an einer Elektrode durch 0,1 n ersetzt, so beträgt die Änderung der EMK= 0,0575 bei $T = 17^0$ (s. S. 168). Das Experiment hat diese Folgerungen in vielen Fällen glänzend bestätigt.

Die EMK einer Kette stellt, wie schon öfters betont, die Summe von mindestens zwei Potentialsprüngen dar, nämlich der, welche an den Berührungsstellen der Elektroden mit der Flüssigkeit stattfinden. (Analog setzt sich der Temperaturkoëffizient

der EMK $\frac{d\pi}{dT}$ aus den Temperaturkoëffizienten der einzelnen Potentialsprünge zusammen.) Man hat nun schon lange nach Mitteln gesucht, um zur Kenntnis auch der einzelnen Teile zu gelangen, und wir wollen uns jetzt näher mit diesem Gegenstande befassen.

Bestimmung einzelner Potentialunterschiede.

Durch die experimentellen Arbeiten von Lippmann über den Zusammenhang der Oberflächenspannung von in Schwefelsäure befindlichem Quecksilber mit der an der Berührungsstelle von Quecksilber und Elektrolyt vorhandenen Potentialdifferenz schien die Grundlage zur Ermittelung der gesuchten Größe geschaffen. Lippmann sprach das Hauptergebnis seiner Arbeit in folgendem Satze aus: Die Oberflächenspannung an der Berührungsfläche von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure ist eine stetige Funktion von der elektromotorischen Kraft der Polarisation an derselben Oberfläche.

Später hat v. Helmholtz unter Benutzung der Theorie der elektrischen Doppelschichten die Lippmannschen Ergebnisse dem Verständnis näher gebracht. Bringt man Quecksilber in Berührung mit einer Flüssigkeit, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so wird es positiv geladen. Der Grund kann darin gesucht werden, daß schon Quecksilberionen in dem benutzten Elektrolyten vorhanden sind, da auch das reinste Quecksilber ein wenig Oxyd an seiner Oberfläche hat, das, in die Flüssigkeit gebracht, sofort Quecksilberionen liefert. Sodann sorgt auch der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff, wie Versuche von Warburg beweisen, für die Oxydierung, d. h. die Überführung des Quecksilbers in den Ionenzustand. Vermöge seines außerordentlich niedrigen Lösungsdruckes ladet sich aber das Quecksilber in einer auch nur wenig Ionen enthaltenden Lösung positiv.

Jedenfalls haben wir an der Berührungsfläche des Quecksilbers mit der Lösung eine bestimmte Potentialdifferenz, die von der Konzentration der in nächster Nähe befindlichen Quecksilberionen abhängt. Senden wir jetzt mit geringer EMK einen schwachen Strom von einer Hilfselektrode durch die Lösung zum Quecksilber, so wird Quecksilber ausgeschieden, die Kon-

zentration der Ionen verringert sich, der Potentialsprung ändert sich um den Betrag der primären EMK, worauf natürlich Stromlosigkeit eintritt. Da sich die Ionenkonzentration verringert hat, hat auch die positive Ladung des Quecksilbers abgenommen und die Oberflächenspannung sich vergrößert. Denn sowohl die positiven Elektrizitätsmengen, die sich auf der Quecksilberoberfläche befinden, wie auch die negativen im Elektrolyten stoßen einander ab und bewirken dadurch eine Dehnung der Oberfläche, d. h. sie wirken der Oberflächenspannung entgegen. Wird ein Teil von ihnen fortgenommen, so wächst naturgemäß die Oberflächenspannung. Durch weitere Steigerung der primären EMK können wir einen Zustand erreichen, bei dem die Doppelschicht verschwunden und die Oberfläche elektrisch neutral ist, und in diesem Zustand hat offenbar die Oberflächenspannung ihren Maximalwert erreicht. Die Potendialdifferenz des Quecksilbers gegenüber der Flüssigkeit ist jetzt Null und die angewendete EMK des polarisierenden Stromes gerade gleich und entgegengesetzt dem Einzelpotential der Hilfselektrode, das man also auf diesem Wege findet. Bei noch weiterer Steigerung ladet sich das Quecksilber negativ und bildet mit herantretenden positiven Ionen wiederum eine elektrische Doppelschicht von entgegengesetztem Charakter, und die Oberflächenspannung muß infolge der gegenseitigen Abstoßung der auf der Oberfläche befindlichen Elektrizitätsmengen wieder abnehmen.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich nun im Prinzip einfach genug; auf die tatsächlich bei genauen Versuchen eintretenden Schwierigkeiten braucht hier nicht eingegangen zu werden. Man kann sich umstehender Anordnung, Fig. 26, bedienen.[1])

Die Kapillare *c*, sowie der größte Teil des Rohres *A*, das mit *c* durch ein Stück Gummischlauch verbunden ist, sind mit Quecksilber gefüllt. *c* taucht in das Gefäß *B*, das am Boden Quecksilber und darüber den Elektrolyten enthält; diese Quecksilbermasse mit großer Oberfläche stellt die Hilfselektrode vor. Die Beobachtung der Stellung des Quecksilbermeniskus in der Kapillare geschieht durch ein Mikroskop. Zur Ausübung des Druckes dient das Quecksilbergefäß *G*, das man nach Belieben heben und senken kann; es ist durch einen Schlauch mit dem

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 1. 1894.

Manometer M verbunden. Von letzterem führt ein gebogenes Glasrohr D direkt zu A, die Verbindungen sind durch kurze Schlauchstücke hergestellt. Als Manometerflüssigkeit kann, um die Empfindlichkeit der Ablesung zu steigern, Paraffinöl benutzt werden. Dann schaltet man noch ein kleines Gefäß F, das unten Quecksilber, oben Paraffinöl enthält, zwischen Manometer und Schlauch. P ist eine Anordnung zur Einschaltung beliebiger Potentialdifferenzen.

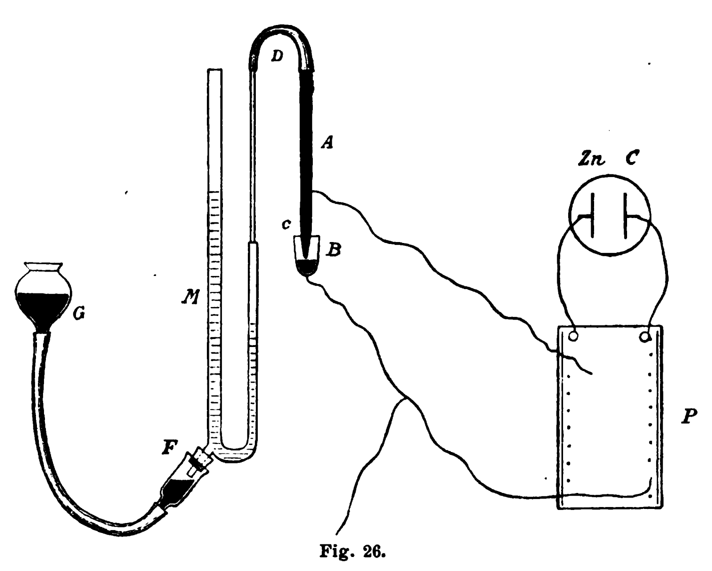


Fig. 26.

Um den weiteren Vorgang zu verstehen, sei daran erinnert, daß, wenn man in ein mit Wasser gefülltes Gefäß eine Kapillarröhre taucht, das Niveau in dieser höher steht als in der Umgebung. Wasser ist eine Flüssigkeit, die die Wandung benetzt. Bei Quecksilber, das dies nicht tut, steht der Meniskus in der Kapillare tiefer als in dem Gefäß, und bei einer Vergrößerung seiner Oberflächenspannung geht er noch tiefer herunter, d. h. er bewegt sich gegen den Druck der Quecksilbermasse. Denn nur auf diese Weise kann die Verkleinerung seiner Oberfläche, die eine Folge der vermehrten Oberflächenspannung ist, erfolgen.

Wird nun eine bestimmte Potentialdifferenz von der Elektrizitätsquelle entnommen, so wächst, wie vorher auseinandergesetzt, die Oberflächenspannung des Quecksilbers, und letzteres

bewegt sich gegen den Druck d. h. es beginnt bei dieser Anordnung in der Röhre zu steigen, und man muß vermittels des Manometers einen bestimmten Druck ausüben, um den Meniskus an der früheren Stelle zu halten. Mit Vermehrung der Potentialdifferenz steigert sich auch der aufzuwendende Druck, und bei einer bestimmten Potentialdifferenz ist ein maximaler Druck zu verzeichnen, der bei weiterer Steigerung der ersten Größe wieder abnimmt. Die dem maximalen Drucke entsprechende Potentialdifferenz ist die Potentialdifferenz, welche die große Quecksilberoberfläche, die Hilfselektrode, freiwillig in dem Elektrolyten zeigt.

Um nicht schwankende Werte zu erhalten, muß man von vornherein dem Elektrolyten etwas Quecksilbersalz zusetzen. Dabei wird sich die Frage aufdrängen: Ja, wenn Quecksilberionen in genügender Anzahl vorhanden sind, bekomme ich dann nicht eine unpolarisierbare Elektrode, d. h. eine solche, deren Potentialsprung bei der Elektrolyse (nahezu) konstant bleibt? Nun ist folgendes wohl zu beachten: Durch den Zusatz von etwas Quecksilberionen macht man die im Gefäße A befindliche Quecksilbermasse, die Hilfselektrode, allerdings zu einer sehr angenähert unpolarisierbaren Elektrode, die gegen den Elektrolyten infolgedessen auch beim Einschalten von Potentialdifferenzen den gleichen Potentialsprung behält. Die in der Kapillare befindliche Metallmasse dagegen kommt wegen ihrer kleinen Oberfläche nur mit einem kleinen Teil des Elektrolyten in unmittelbare Berührung. Es können demnach bei einem Stromstoß nur sehr wenig Quecksilberionen aus dem Elektrolyten in das metallische Quecksilber übertreten, neue können durch Diffussion in die an der Oberfläche gelegene Schicht — nur auf diese kommt es an — nur langsam nachdrängen, und so hat man in diesem Falle angenähert eine »polarisierbare« Elektrode vor sich. Wie man sieht, spielen also die Größenverhältnisse der beiden Quecksilberoberflächen oder, besser gesagt, die Stromdichten eine ausschlaggebende Rolle. Gemessen wird weiterhin, wie schon bemerkt, tatsächlich der an der großen Quecksilberoberfläche stattfindende konstante Potentialsprung. Von vornherein, wenn man das in der Kapillare enthaltene Quecksilber mit dem unteren kurz schließt, nimmt ersteres freiwillig den gleichen Potentialsprung wie letzteres an, denn dieser Zustand ist für das Gleichgewicht, das der zuerst auftretende Strom herzustellen bestrebt ist, erforderlich. Be-

sonders klar wird dies, wenn man statt des unteren reinen Quecksilbers ein unedleres Amalgam, z. B. Kupferamalgam, verwendet und dem Elektrolyten etwas Kupfersalz zusetzt. Das Amalgam ist weniger positiv geladen, d. h. der Potentialsprung zwischen Metall und Flüssigkeit ist geringer. Das obere Quecksilber nimmt den gleichen Potentialsprung an, und wenn man nun fremde Potentialdifferenzen zuschaltet, bedarf man eines geringeren Wertes als bei reinem Quecksilber, um das Maximum der Oberflächenspannung zu erreichen.

Durch diese Methode sind wir in den Stand gesetzt, indem wir nach Möglichkeit durch passende Wahl der Elektrolyte die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten mögliche Potentialdifferenz vermeiden, oder sie eventuell nach S. 186 berechnen, die Werte für jeden einzelnen Potentialsprung Quecksilber-Elektrolyt und weiterhin unter Vernachlässigung der zwischen zwei Metallen bestehenden Potentialdifferenz überhaupt jeden Potentialsprung Metall-Flüssigkeit zu ermitteln. Man bestimmt einfach die Potentialdifferenz, die Quecksilber z. B. in 1 n. Chlorkaliumlösung, gesättigt mit Quecksilberchlorür, zeigt — gefunden wurde 0.56 Volt mit positiver Ladung der Elektrode — und verbindet diese Anordnung mit der, deren Potentialsprung man wissen will. Ist dies etwa Silber in 1 n. Silbernitratlösung, so bildet man die Kette Quecksilber — 1 n. Chlorkalium gesättigt mit Quecksilberchlorür — 1 n. Kaliumnitrat — 1 n. Silbernitrat — Silber und mißt ihre elektromotorische Kraft. Bringt man bei diesem Wert die Potentialdifferenz von Quecksilber gegen Chlorkalium in Rechnung, so hat man die gesuchte Größe.

Erwähnenswert sind weiterhin die Versuche von Rothmund[1]) nach der Lippmannschen Methode; statt Quecksilber verwandte er unedle Amalgame, die schon in mäßiger Konzentration (von ca. 0,01 % an) dieselben Potentialsprünge wie die reinen Metalle zeigen. So maß er z. B. Bleiamalgam in 1 n. Schwefelsäure, die mit Bleisulfat gesättigt war, Kupferamalgam in 1 n. Schwefelsäure, der pro Liter 0,01 Mol. Kupfersulfat zugesetzt war, und setzte dann mit Hilfe der Elektrode Quecksilber — Quecksilberoxydulsulfat in 1 n. Schwefelsäure, deren Wert er auch direkt bestimmte, Ketten zusammen, deren EMK gemessen und mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 15. 1. 1894.

der Summe der beiden Einzelpotentialsprünge verglichen wurde. Gefunden wurden folgende Werte:

Kupferamalgam — 1 n. H_2SO_4 + 0,01 Mol. $CuSO_4$ = 0,445 V.
Quecksilber — 1 n. H_2SO_4 gesättigt an Hg_2SO_4 = 0,926 »
Bleiamalgam — 1 n. H_2SO_4 gesättigt an $PbSO_4$ = 0,008 »

Die Elektroden waren positiv, der Elektrolyt negativ geladen.

Danach müßte die EMK der Kupfer — Quecksilberkette = 0.481 V. und die der Blei — Quecksilberkette = 0,918 V. sein. Gefunden wurde 0,458 und 0,923. In andern Fällen war die Übereinstimmung weniger gut.

Insgesamt ist jedoch folgendes zu bemerken. Die gegebene Theorie geht von der Voraussetzung aus, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers nur in der geschilderten Weise mit der vorhandenen elektrischen Doppelschicht in Beziehung steht, und daß insbesondere die Natur der die eine Seite der Doppelschicht bildenden Ionenschicht sowie überhaupt die Natur des Elektrolyten ohne Einfluß auf die Oberflächenspannung ist. Da nun nach einer Mitteilung von Nernst neue Versuche dargetan haben, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers auch durch Nichtelektrolyte, also in einer der Theorie widersprechenden Weise, stark beeinflußt wird, so erscheint die Theorie und damit die Deutung der experimentellen Versuche unsicher.

Noch eine zweite Methode gibt es, die zur Messung einzelner Potentialsprünge dienen kann. Das Prinzip derselben ist von Helmholtz klargestellt worden. Auf ihre Anwendbarkeit zu dem obengenannten Zweck wurde zuerst von Ostwald hingewiesen,[1]) und um ihre Ausbildung hat sich außer Ostwald vorzugsweise Paschen Verdienste erworben.

Läßt man eine isolierte Quecksilbermasse durch eine Spitze in beständigem Strom in einen Elektrolyten tropfen, so darf das Quecksilber nach Helmholtz gegen den Elektrolyten keine Potentialdifferenz zeigen; er äußert sich über diesen Vorgang in folgender Weise:

»Daraus schließe ich, daß, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolierte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 583. 1887.

positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche positive Elektrizität aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre.«

Vom Standpunkt der Nernstschen osmotischen Theorie werden wir von vornherein folgendes über solche Tropfelektroden aussagen können.[1]) Lassen wir in einen Elektrolyten mit etwas Quecksilbersalz z. B. $Hg_2\,Cl_2$ aus einer Röhre in feinem Strahl Quecksilber fließen, so werden sich Quecksilberionen auf der frischen Oberfläche niederschlagen. Dadurch wird jeder Tropfen positiv geladen und außerdem umgeben von den entsprechenden negativen Chlorionen. Unten angelangt, wird er von der vorhandenen konstanten Quecksilberoberfläche aufgenommen und gibt seine überschüssige positive Ladung in der Weise wieder ab, daß er $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen wieder in die Lösung sendet, die mit den mitgeschleppten Cl'-Ionen, die bis dahin den äußeren Teil der Doppelschicht gebildet hatten, wieder Kalomel geben. Das Resultat ist also eine Überführung von Salz von oben nach unten und die Bildung einer Konzentrationskette. Da unten die Lösung konzentrierter, oben verdünnter wird, so müssen wir erwarten, daß der Strom von oben durch die Lösung nach unten geht, was auch tatsächlich der Fall ist. Weiterhin können wir sagen, daß schließlich die Konzentration der Quecksilberionen oben so gering werden muß, vorausgesetzt, daß nicht Diffusion eingreift, daß der Potentialsprung oben Null wird. Dieser Zustand würde bei weiterem Tropfen bestehen bleiben, und es würde jetzt keine Überführung von Quecksilbersalz mehr stattfinden.

Wir hätten dann unsern Zweck erreicht; mit einer in den Stromkreis eingeschalteten EMK könnten wir dann den Potentialsprung der unteren Hg-Elektrode messen.

Tätsächlich verhindert aber die Diffusion das Eintreten des völligen Freiseins von Ladung, wodurch die Messungen unsicher und schwierig werden. Alle Fehler, die durch noch vorhandene Ladung entstehen, würden sich nach einem neueren Vorschlag von Nernst vermeiden lassen, wenn man sich eine Flüssigkeit herstellte, deren Quecksilberionen-Konzentration gerade so klein ist, daß der Potentialsprung an einer Quecksilberoberfläche null

---

[1]) Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 265. 1898; **28**, 257. 1899.

ist. Ein Mittel dazu bieten Cyankaliumlösungen; man hat nämlich gefunden, daß in konzentrierten Cyankaliumlösungen der Strom umgekehrt, also vom ruhenden Quecksilber durch die Lösung zum tropfenden geht. Gibt man der Lösung eine derartige Konzentration, daß **kein** Strom beim Tropfen entsteht, so ist die gesuchte Nullelektrode vorhanden. Experimentelle Versuche darüber sind noch nicht zum Abschluß gekommen.

Daß beim Tropfen eine wenigstens teilweise Entladung des Quecksilbers erreicht wird, zeigte schon ein von A. **König** ausgeführter Versuch. Später ist dies auf anderem Wege bestätigt worden. Nebenstehende Fig. 27 veranschaulicht den Königschen Versuch. Die Quecksilberkuppe *a*, die sich unter verdünnter Schwefelsäure befindet, ist durch einen Draht *c* mit dem aus einer Kapillarspitze in die Säure tropfenden Quecksilber leitend verbunden. In den Stromkreis ist ein Galvanometer *G* eingeschaltet. Dieses zeigt einen Ausschlag in dem Sinne, daß die positive Elektrizität mit dem abtropfenden Quecksilber mitgeführt wird, entsprechend den vorher gegebenen Auseinandersetzungen. Wird das Quecksilber durch das Abtropfen wirklich annähernd auf das gleiche Potential mit der Flüssigkeit gebracht, so muß auch die Quecksilberkuppe, die hier polarisierbar ist, das gleiche Potential bekommen und demnach, wenigstens nach der vorher besprochenen Theorie, die maximale Oberflächenspannung haben. Dies konnte durch Beobachtung vermittels eines Ophthalmometers festgestellt werden. Zum weiteren Beweise wurde irgend eine beliebig gerichtete schwache elektromotorische Kraft in den die Quecksilberkuppe mit dem Quecksilberstrahl verbindenden Draht eingeschaltet. Jedesmal sank die Oberflächenspannung, weil der Quecksilberkuppe dabei eine gewisse Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit erteilt wurde.

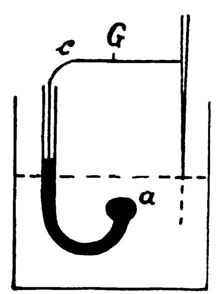


Fig. 27.

Die nach dieser zweiten Methode gefundenen Werte für die Einzelpotentiale stimmen öfters mit den nach der ersten Methode ermittelten befriedigend überein, sodaß man bis vor ganz kurzer Zeit der Meinung sein durfte, daß trotz der geäußerten Bedenken vielleicht doch die gefundenen Werte der Wahrheit nahe kämen. Diese Hoffnung ist indessen vermindert worden, nachdem von

Billitzer[1]) neue Versuche beschrieben worden sind, die zu ganz anderen Werten geführt haben.

Wie schon im Abschnitt VI dieses Buches auseinandergesetzt ist, bildet sich nach Helmholtz stets an der Berührungsstelle eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit eine Doppelschicht aus, und ein elektrisch geladenes in einem stromdurchflossenen Elektrolyten suspendiertes Teilchen wird je nach dem Charakter der Ladung sich zum positiven oder negativen Pole bewegen. Werden alle Faktoren ausgeschlossen, die ebenfalls eine Bewegung hervorrufen können, so wird man offenbar aus dem Sinne der Bewegung auf den Sinn der Ladung schließen können und annehmen dürfen, daß man beim Umkehrpunkt der Bewegung, d. h. beim Verschwinden der Doppelschicht ein System zweier Körper mit der Potentialdifferenz Null vor sich hat. Ist der feste Körper ein Metall, so hat man auf diese Weise wiederum eine Nullelektrode, mit deren Hilfe man ohne weiteres die Einzelpotentiale jeder beliebigen anderen Elektrode gegen ihre Lösung bestimmen kann.

Die Versuche wurden mit kolloidalem Platin, Silber und Quecksilber sowie mit dünnen Metallstäbchen ausgeführt, die an ihrem oberen Ende an einem Quarzfaden pendelartig befestigt und an ihrem unteren zu einer kleinen Kugel zusammengeschmolzen waren. Die Bewegungen traten ein und eine Umkehr konnte in allen Fällen durch Änderung der Ionenkonzentration im Einklange mit der Nernstschen Formel, betreffend den Potentialsprung zwischen Metall und seiner Lösung, bewirkt werden. Gleiche Resultate wurden erhalten bei der Umkehrung der Versuche: man ließ feines Metallpulver in einer mit Lösung beschickten Röhre fallen und erhielt einen elektrischen Strom, dessen Richtung ebenfalls durch Änderung der Ionenkonzentration umgekehrt werden konnte. Bei bestimmter Konzentration trat bei der ersten Methode Bewegungs-, bei der zweiten Stromlosigkeit ein.

Höchst merkwürdig ist es nun, daß die auf diese Weise gemessene Potentialdifferenz einer Quecksilberelektrode, die in 1 n. mit Hg_2Cl_2 gesättigte Chlorkaliumlösung taucht, um nicht weniger als 0,74 Volt von dem Werte abweicht, der nach der Oberflächenspannungsmethode früher erhalten wurde. Da man

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 8, 638. 1902.

aber nicht weiß, ob nicht auch dem neuen Werte irgend welche Fehler anhaften, so ist neuerdings von Nernst sein schon früher gemachter Vorschlag [1]) wiederholt worden, bis zur weiteren Klärung der Angelegenheit von der zur Zeit üblichen absoluten Zählung, die den Potentialsprung obiger Quecksilberelektrode $\varepsilon_{\text{Hg-Lösung}} = + 0{,}56$ Volt setzt, abzusehen, und willkürlich die Potentialdifferenz einer Wasserstoffelektrode bei Atmosphärendruck, bespült von einer 1 n. $H^{\cdot}$-Konzentration, gleich null zu setzen. Die Wahl der Wasserstoffelektrode als Nullelektrode hat in systematischer Hinsicht den Vorzug, daß die Grenze zwischen wasserstoffentwickelnden Metallen und denen, die es nicht tun, scharf hervorgehoben wird; auf der einen Seite stehen die unedleren Metalle, auf der anderen Seite die, welche edler als Wasserstoff sind, immer unter der Voraussetzung, daß auch die Metalle in ihre 1 n. Lösung tauchen. Ferner gilt der Wasserstoff als Reduktionsmittel par excellence und scheidet auch in dieser Hinsicht die Elektroden in zwei Klassen.

Die Wasserstoffelektrode läßt sich mit einer für gewöhnliche Zwecke genügenden Konstanz leicht herstellen: man braucht nur an einer gutplatinierten Platinelektrode in Schwefelsäure mit 1 n. $H^{\cdot}$-Konzentration ca. 15 Minuten lang einen mäßigen Wasserstoffstrom vorbeizuleiten, um bis auf 0,001 Volt das richtige Potential zu bekommen. Die Bestimmung der Einzelpotentiale und ihres Vorzeichens gestaltet sich nun prinzipiell sehr einfach, wenn man von den etwaigen an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen absieht. Man kombiniert die zu untersuchende Elektrode mit der Normalwasserstoffelektrode und bestimmt nach bekannter Methode EMK und Stromrichtung dieser Kette. Die EMK gibt direkt die Größe des gesuchten Potentialsprunges Elektrode-Lösung und der Wert erhält das + Zeichen, wenn die zugehörige Elektrode die positive Elektrode der Kette, das — Zeichen, wenn sie die negative Elektrode bildet.

Ein Beispiel sei zur Erläuterung gegeben: Es sei gefunden worden, daß die EMK der Kette Zink — 2 n. $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung — 1 n. $H^{\cdot}$-Lösung — Wasserstoffelektrode 0,770 Volt betrage,

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 253. 1900; Wilsmore, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 291. 1900; **36**, 91. 1901.

und der Strom von der Zinkelektrode durch die Lösung zur Wasserstoffelektrode gehe, die Zinkelektrode also den negativen Pol bilde; dann ist zu setzen (Einzelpotentiale wollen wir fortan mit dem Buchstaben ε bezeichnen): $\varepsilon_{Zn\text{-}Lösung} = -0{,}770$, oder $\varepsilon_{Lösung\text{-}Zn} = +0{,}770$; das Vorzeichen zeigt stets die Ladung des zuerst genannten Bestandteiles an, also bei der ersten Schreibweise die des Zinks, bei der zweiten die der Lösung. In dieser Weise lassen sich ohne weiteres alle gewünschten Einzelpotentiale bestimmen, und man kann dann anderseits durch Summierung je zweier Werte finden, welche EMK eine aus den beiden betreffenden Elektroden zusammengesetzte Kette zeigen wird. Die EMK der Daniellkette ist gleich $\varepsilon_{Zn\text{-}Lösung} + \varepsilon_{Lösung\text{-}Cu}$; da ersterer Wert, bei 2 n. Lösungen, $= -0{,}770$, letzterer $= -0{,}329$ ist, so erhalten wir für die $EMK_{Zn\text{-}Cu} = -0{,}770 + (-0{,}329) = -1{,}099$ Volt. Das —Zeichen bedeutet, daß Zink die negative und Kupfer die positive Elektrode bildet. Schreiben wir die Kette in umgekehrter Reihenfolge $Cu - CuSO_4 - ZnSO_4 - Zn$ und summieren wir wieder, so erhalten wir $EMK_{Cu\text{-}Zn} = \varepsilon_{Cu\text{-}Lösung} + \varepsilon_{Lösung\text{-}Zn} = +0{,}329 + (+0{,}770) = +1{,}099$. Ob ich aber schreibe $EMK_{Zn\text{-}Cu} = -1{,}099$ oder $EMK_{Cu\text{-}Zn} = +1{,}099$ kommt auf das gleiche heraus, das Vorzeichen des Wertes wird durch die Ladung des zuerst geschriebenen Bestandteiles bestimmt.

Bei den negative Ionen liefernden Elektroden, wie Sauerstoff-, Chlor-, Brom- etc. Elektroden hat in der 1 n. Lösung der zugehörigen Ionen der Potentialsprung $\varepsilon_{Elektrode\text{-}Flüssigkeit}$ stets das + Zeichen, da die Elektroden in Kombination mit der Normalwasserstoffelektrode positiv geladen werden. Durch diese im Prinzip von Luther angegebene Bezeichnungsweise wird die Übersicht sehr erleichtert; zu bemerken ist, daß in der Literatur vielfach eine andere Wahl der Vorzeichen üblich ist.

In der Praxis ist es nun doch nicht empfehlenswert, sich der Wasserstoffelektrode als Meßelektrode zu bedienen; abgesehen von anderen Gründen spricht schon dagegen der Umstand, daß wir wegen der großen Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions und der negativen Ionen an der Berührungsstelle von Säure und einer anderen Flüssigkeit leicht unbestimmte und nicht unerhebliche Potentialdifferenzen bekommen. Man zieht deshalb meistens die durch ihre hohe Konstanz und leichte Wiederherstellbarkeit ausgezeichnete soge-

nannte Kalomelelektrode als Meßelektrode vor, und da ihr Potentialsprung, bei Normalwasserstoffelektrode gleich null, $\varepsilon_{\text{Hg-Lösung}} = + 0,283$ gefunden worden ist, so kann man diesen Wert als Ausgangspunkt benutzen. Man macht sich dadurch von der immerhin unsicheren Wasserstoffelektrode unabhängig; und wenn der Wert der letzteren bei noch genaueren Messungen, als sie bisher vorliegen, einmal zu, sagen wir, 0,001 Volt ermittelt werden sollte, so braucht man deshalb keine Umrechnung der Werte vorzunehmen, man hält eben an dem Wert 0,283 als Ausgangspunkt fest. Man macht es hier ebenso wie bei der Wahl der Atomgewichte, wo man auch wegen der Unsicherheit des Verhältnisses von H : O, und wegen der Möglichkeit, das Verhältnis von O zu anderen Elementen bequemer und sicherer als das von H zu ihnen bestimmen zu können, O = 16,00 und nicht H = 1,00 als Ausgangspunkt gewählt hat.

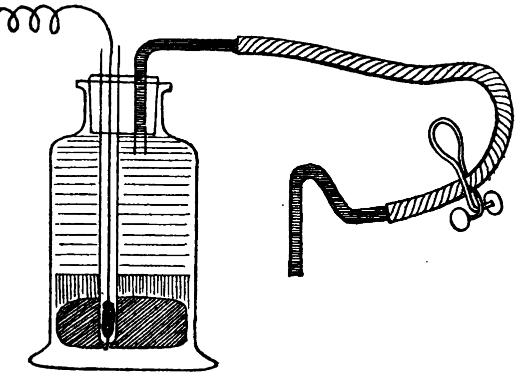


Fig. 28.

Die Herstellung der Kalomelelektrode (Fig. 28) erfolgt in folgender Weise. [1])

Man überschichtet in einem Präparatenglas von ca. 8 *cm* Höhe und 2 *cm* Durchmesser reines Quecksilber mit einer Schicht von Quecksilberchlorür und 1 n. Chlorkaliumlösung. Ein doppelt durchbohrter, bequem passender Gummistopfen verschließt das Gefäß. Durch die eine Bohrung geht in das Quecksilber hinein ein Glasrohr, in das unten zur Vermittelung der metallischen Leitung ein Platindraht eingeschmolzen ist; durch die andere Bohrung geht bis in die Flüssigkeit ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, an das sich außerhalb ein Gummischlauch und weiterhin ein kleines mehrfach gebogenes Glasröhrchen, beide mit normaler Chlorkaliumlösung gefüllt, schließen. Letzteres

---

[1]) Näheres siehe Ostwald-Luther, Physik.-chem. Messungen, S. 381.

wegen 0,01 n. Lösungen von über zwanzig Thalliumsalzen hergestellt (meistens Salze organischer Säuren) und ihre Potentialdifferenzen gegen metallisches Thallium bestimmt. In dieser Verdünnung sind die Thallosalze (für unseren Zweck) gleich dissoziiert, und wir haben demnach die gleichen Potentialdifferenzen für alle zu erwarten. Tatsächlich unterscheiden sich die gefundenen Werte nicht mehr als um 0,001 Volt voneinander, sodaß aus diesen Versuchen der Schluß gezogen werden kann, daß das Anion ohne Einfluß auf das Potential des Metalles ist. Auszunehmen sind jedoch solche Anionen, die selbst eine oxydierende Wirkung ausüben, d. h. neue negative Ionen liefern können, wie NO'_3. Deswegen zeigen auch die Nitratlösungen trotz nahe gleicher Dissoziation mit den Chloridlösungen doch von diesen recht verschiedene Werte.

Ionisationswärmen. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Helmholtzsche Formel

$$F\pi - Q = FT \frac{d\pi}{dT}$$

sich nicht nur auf eine ganze Kette, sondern auf jede einzelne reversible Elektrode anwenden läßt; dies ist von Jahn für einige Metallelektroden experimentell erwiesen worden.[1] Q bedeutet dann die Wärmetönung, die an dieser Stelle auftritt, und $\frac{d\pi}{dT}$ den Temperaturkoëffizienten des betreffenden Potentialsprunges. Wie sich die gesamte elektromotorische Kraft der Kette aus zwei oder mehreren einzelnen, voneinander unabhängigen Potentialsprüngen zusammensetzt, so ist auch der Temperaturkoëffizient die Summe dieser einzelnen Temperaturkoëffizienten.

Kennen wir z. B. den Wert des Potentialsprunges: Zink — Zinksulfat und bestimmen wir seinen Temperaturkoëffizienten, so können wir daraus Q finden, welche Größe uns in diesem Falle die Wärmetönung darstellt, die beim Übergang von metallischem Zink in den Ionenzustand eintritt: die Ionisationswärme des Zinkes. Die thermochemischen Daten bieten stets nur die Summe oder die Differenz zweier oder mehrerer Ionisationswärmen. Die Ausfällung von Kupfer aus einer Lösung durch Zink gibt z. B. die Differenz der Ionisationswärmen von Zink und Kupfer. Da-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 18, 399. 1895.

gegen können wir aus den thermochemischen Daten, ist uns eine einzelne Ionisationswärme bekannt, alle anderen berechnen. Ostwald[1]) hat nachstehende Tabelle der Ionisationswärmen (bezogen auf $\varepsilon_{\text{Hg}-1\text{ n. KCl-Lösung}} = 0{,}56$ V) berechnet. Die Zahlen gelten wegen der Unsicherheit der Versuchsdaten angenähert, K ist nahe gleich 100 cal.

		Für eine Valenz
Kalium	+ 610 K	610 K
Natrium	+ 563 »	563 »
Lithium	+ 620 »	620 »
Strontium	+ 1155 »	578 »
Calcium	+ 1070 »	535 »
Magnesium	+ 1067 »	534 »
Aluminium	+ 1175 »	392 »
Mangan	+ 481 »	240 »
Eisen (Ferroionen)	+ 200 »	100 »
» (Ferroionen in Ferriionen)	— 121 »	— 121 »
Kobalt	+ 146 »	+ 73 »
Nickel	+ 135 »	68 »
Zink	+ 326 »	163 »
Kadmium	+ 162 »	81 »
Kupfer (Kupriionen)	— 175 »	— 88 »
» (Kuproionen)	— 170 » (?)	— 170 » (?)
Quecksilber	— 205 »	— 205 »
Silber	— 262 »	— 262 »
Thallium	+ 10 »	+ 10 »
Blei	— 10 »	— 5 »
Zinn	+ 20 »	+ 10 »

$FT\frac{d\pi}{dT}$ nennt man die Helmholtzwärme oder auch die Peltierwärme; letzterer Ausdruck ist zuerst bei rein metallischen Kontakten angewendet worden; speziell bei diesen versteht man unter Peltiereffekt bei der Temperatur der Kontaktstelle die Wärmemenge, welche beim Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins durch die Kontaktstelle erzeugt oder verschluckt wird.

Der Peltiereffekt stellt die Umkehrung des von Seebeck entdeckten thermoelektrischen Phänomens dar, von dem wir auf Seite 196 gesprochen haben.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 501. 1893.

Ketten, bei denen die Ionen liefernden Stoffe nicht Elemente sind.

Wir kommen nun zu einer Art chemischer Ketten, die von den eben besprochenen, als deren Repräsentant die Daniellkette anzusehen ist, scheinbar ganz verschieden ist. Umgeben wir von zwei platinierten Platinelektroden die eine mit Zinnchlorür-, die andere mit Eisenchloridlösung in mäßiger Konzentration, und verbinden wir die beiden Elektroden metallisch, so erhalten wir einen Strom, der vom Zinnchlorür zum Eisenchlorid in der Kette geht. Die dreiwertigen Ferriionen geben je eine Elektrizitätsmenge ab und gehen damit in Ferroionen über, während die Stannoionen je zwei positive Elektrizitätsmengen aufnehmen und in Staniionen übergehen: $Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$. Mehr ins einzelne gehend, können wir uns den Vorgang folgendermaßen denken. Die Stannoionen gehen in Stanniionen über, dazu wird positive Elektrizität gebraucht: $Sn^{\cdot\cdot} + 2\,F\,(+) = Sn^{\cdot\cdot\cdot}$; da diese niemals bei einer Umwandlung von chemischer Energie in elektrische allein entstehen kann, muß ebensoviel negative Elektrizität auf der Elektrode sich bilden; letztere geht durch den Draht zu der anderen Elektrode, wo sie sich mit der beim Übergang der Ferri- in Ferroionen frei werdenden positiven Elektrizität vereinigen kann: $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,F\,(-) = 2\,Fe^{\cdot\cdot}$.

Die Kette platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff — $Elektrolyt_1$ — $Elektrolyt_2$ — platiniertes Platin umgeben von Chlor, ist obiger Kette offenbar vollkommen analog. Es ist früher darauf hingewiesen worden (Seite 161), daß die Anordnung platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff, als Wasserstoffelektrode bezeichnet werden kann. In gleicher Weise können wir auch hier von einer Stanno- und einer Ferrielektrode sprechen, und wie wir dem Wasserstoff und dem Chlor eine Tendenz zuschreiben, in den Ionenzustand (oder den betreffenden Ionen in den neutralen Zustand) überzugehen, so werden wir auch hier von einer Tendenz der Stanno- und Ferriionen, Stanni- und Ferroionen zu bilden, sprechen können. Die elektromotorische Kraft dieser Ketten setzt sich wiederum in der Hauptsache aus den beiden an den Elektroden stattfindenden unabhängigen Potentialsprüngen zusammen. Weiterhin hängt aber der Potentialsprung an einer Elektrode nicht nur vom

Umwandlungsdruck (analog dem Lösungsdruck) des betreffenden Stoffes, sondern auch von dem osmotischen Druck der sich bildenden Ionen ab. Es wird demnach die Konzentration der sich bildenden Stanniionen an der ersten und der entstehenden Ferroionen an der zweiten Elektrode ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Wir werden also eine bestimmte, konstante Potentialdifferenz ganz wie bei der Daniell-Kette nur dann erwarten können, wenn wir schon von vornherein Stanni- und Ferroionen in der Lösung haben. Anderseits wird auch die Konzentration des sich umsetzenden Stoffes zu berücksichtigen sein, denn der Umwandlungsdruck eines Stoffes ist ja nur für eine bestimmte Konzentration (bei konstanter Temperatur) eine konstante Größe.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so sehen wir, daß zwischen den sogenannten Oxydations- und Reduktionsketten und der Daniellschen kein wesentlicher Unterschied besteht und wir alle Gesetzmäßigkeiten, die uns letztere bietet, bei jenen wiederzufinden hoffen können.

Schon in der ersten Auflage dieses Lehrbuches hatte ich die Verhältnisse in dieser Weise dargestellt; doch lagen damals noch nicht genügende experimentelle Erfahrungen vor, die eine Prüfung ermöglicht hätten. So war der Einfluß der Konzentration der an der Elektrode sich bildenden Bestandteile fast ganz vernachlässigt worden, worauf die vielfach schwankenden Werte der zusammengesetzten Ketten zurückzuführen waren. Daraus erklärte sich auch die Nichtumkehrbarkeit dieser Ketten; lasse ich die Zinnchlorür-Eisenchloridkette sich nicht betätigen, sondern schalte eine ihr überlegene elektromotorische Kraft entgegen, so muß sich an der einen Elektrode Sauerstoff (wenigstens in verdünnten Lösungen), an der anderen metallisches Zinn ausscheiden. Bei Vorhandensein von Stannichlorid und Ferrochlorid findet dagegen bei nicht zu starken Strömen ein Übergang der Stanni- in Stanno- und der Ferro- in Ferriionen statt, d. h. die Kette ist umkehrbar.

Wenn wir Zink und Chlor als Elektroden verwenden und Elektrolyten nehmen, in denen keine Zink- und Chlorionen vorhanden sind, so haben wir ebenfalls keine umkehrbare Kette mehr. Wird ein stärkerer Gegenstrom durch die Kette geschickt, so scheidet sich das positive Ion des einen Elektrolyts am Zink und das negative des anderen am Chlor aus, während bei der Betätigung der Kette Zink- und Chlorionen entstehen.

Zur Berechnung der EMK dieser Art von Ketten bei nicht zu hoher Konzentration lassen sich nun Formeln aufstellen, die den der Daniellketten ganz analog sind.[1])

Jeder Vorgang, der sich bei der Betätigung der Kette an einer Elektrode abspielt, läßt sich durch folgendes Schema darstellen:

$$\alpha A + \beta B \ldots + n_e \,.\, F(+) \rightleftarrows \delta \,.\, D + \varepsilon E \ldots$$

Hier bedeuten α, β ... die Anzahl Grammole der einzelnen Stoffe A, B ..., die durch Aufnahme der positiven Elektrizitätsmenge (oder durch Abgabe der negativen) n_e[2]) F die Anzahl Grammole δ, ε ... der Stoffe D, E ... geben. Auf die Ferri-Ferroelektrode angewandt haben wir einfach

$$Fe^{\cdot\cdot} + F(+) \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot},$$

auf der linken Seite des Umwandlungszeichens steht die niedrigere Oxydations- bez. höhere Reduktionsstufe, der obere Pfeil entspricht einem Oxydations-, der untere einem Reduktionsvorgang.

Wie schon angedeutet, erscheint die Annahme plausibel, daß der Potentialsprung an der Elektrode nicht nur beim Typus der Daniellelemente, sondern allgemein von der Konzentration sowohl der entstehenden wie verschwindenden Stoffe abhängig ist in der durch die Nernstsche logarithmische Formel vorgezeichneten Weise. Denkt man sich sämtliche maßgebenden Stoffe bei Zimmertemperatur in der Konzentration 1 (gewöhnlich ein Grammol bez. ein Grammion im Liter) vorhanden und bezeichnet man diesen Wert des Potentialsprunges $\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}}$ mit ε_0, so würde uns — die Richtigkeit der Annahme vorausgesetzt — folgende Formel ohne weiteres den Potentialsprung an einer Elektrode mit beliebigen Konzentrationen (C) liefern:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{C_D^\delta \cdot C_E^\varepsilon \ldots}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \ldots}.$$

Im Zähler steht die höhere Oxydationsstufe, im Nenner die niedere. Erstere geht also unter Abgabe von positiver oder Aufnahme von negativer Elektrizität in letztere über. In Betreff des Vorzeichens von ε bez. ε_0 ist das auf S. 211 Gesagte zu berücksichtigen. Den Wert ε_0 kann man zweckmäßig auch als das »Elektrolytische Potential« E. P. bezeichnen. Für die Ferri-Ferro-

[1]) Siehe auch: Ostwald-Luther, Physik.-chemische Messungen S. 373; Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 1043. 1901.

[2]) Handelt es sich um den Übergang: Metall — Ion, so gibt n_e direkt die Wertigkeit des entstehenden Ions an, s. S. 150.

elektrode hätten wir somit $\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} = \varepsilon_0 + RT \ln \frac{\text{Fe}^{\cdots}}{\text{Fe}^{\cdot\cdot}}$,
wo $\text{Fe}^{\cdots}$ und $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ die Konzentrationen bez. osmotischen Drucke der Ferro- und Ferriionen bedeuten. Dieser Ausdruck ist ganz analog dem für die Metallelektroden. Auf eine Wasserstoff- und eine Chlorelektrode angewandt nimmt er folgende Gestalt an:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{H}^{\cdot 2}}{\text{H}_2};$$

$$\varepsilon'_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} = \varepsilon'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{Cl}_2}{\text{Cl}'^2}.$$

Für eine Sauerstoffelektrode gelten zwei verschiedene Ausdrücke, je nachdem man die Reaktion 1) $O_2 + 4\,F(-) \rightleftarrows 2\,O''$ oder 2) $O_2 + 2H_2O + 4F(-) \rightleftarrows 4\,OH'$ ins Auge faßt.[1]) Für 1) bekommen wir $\varepsilon''_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} = \varepsilon''_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{O_2}{O''^2}$.
ε''_0 stellt hier das E. P. vor, d. h. den Potentialsprung, der vorhanden ist, wenn Sauerstoff unter Atmosphärendruck mit einer Lösung in Berührung ist, die ein Grammion O'' im Liter enthält. Die Formel für 2) lautet

$$\varepsilon''_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} = \varepsilon'''_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{O_2}{OH'^4}.$$

Der Wert von ε'''_0 ist dadurch festgelegt, daß Sauerstoff unter Atmosphärendruck mit OH' in 1 n. Konzentration in Berührung ist. Genau genommen müßte unter dem ln im Zähler noch H_2O^2 stehen, da sich das Wasser an der Reaktion ja auch beteiligt. Da sich aber die Konzentration des Wassers durch die Reaktion nicht merklich ändert, so kann man für gewöhnlich die Mitwirkung des Wassers vernachlässigen, auch bei der Festsetzung des Wertes für ε'''_0, wenn man zweckmäßig in diesem Falle ausnahmsweise die Konzentration des Wassers, wie es in der Lösung vorhanden ist, $= 1$ setzt.

Eine derartige Mitwirkung des Wassers tritt übrigens nicht selten auf: Angenommen, es spiele sich an einer Permanganatelektrode folgender Vorgang ab:

---

[1]) Es besteht die Beziehung: $2\,OH' \rightleftarrows H_2O + O''$; die Konzentration der OH' können wir experimentell stets ermitteln, die der O'' nicht, sie ist sicherlich sehr klein. Bei der Betrachtung von Gleichgewichtszuständen läuft es auf dasselbe heraus, ob wir mit OH' oder O'' operieren.

$$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5F(-) \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O,$$

so würde die strenge Formel lauten

$$\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{MnO_4' \cdot H^{\cdot 8}}{Mn^{\cdot\cdot} \cdot H_2O^4}.$$

Wie für die Metalle, so ist auch für die anderen Oxydations- bez. Reduktionsmittel die Bestimmung der E.P. von Wichtigkeit, doch ist bisher wenig in dieser Richtung geschehen. Einige genauer bestimmte Werte setze ich hierher:

E.P. einer Ferri-Ferroelektrode: $\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Lösung}} = +0{,}99$
» » Cupri-Cuproelektrode: $\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Lösung}} = +0{,}43$
» » Ferri-Ferrocyankaliumelektrode:
$\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Lösung}}$ . . . . $= +0{,}713$

Messungen, die bestätigen, daß die Änderung der EMK mit Änderung der maßgebenden Konzentrationen sich in der durch obige Formel dargestellten Weise vollzieht, sind von Peters,[1] Schaum[2] und neuerdings von Fredenhagen[3] angestellt worden und haben gute Übereinstimmung mit der Theorie ergeben.

Es bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung, daß bei Kombination zweier Einzelpotentialsprünge zu einer Kette sich deren EMK als die Summe jener beiden Werte (in der Hauptsache) erweist. Dies ist schon von Bancroft[4] nachgewiesen worden. Leiden auch seine damals ausgeführten Messungen an dem schon gerügten Mangel unbestimmter Ionenkonzentrationen, so setze ich doch die Werte der Einzelpotentialsprünge ($\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Elektrolyt}}$) hierher, weil sie auch so von nicht geringem Interesse und ein Maß für die »Stärke« der oxydierenden bez. reduzierenden Kraft dieser Stoffe sind.

Platinierte Elektroden, umgeben von den betreffenden Flüssigkeiten, ergaben die nachstehenden Werte, bezogen auf die 1 n. Kalomelelektrode $\varepsilon_{c\,\text{Hg}-\text{HgCl in 1 n. KCl}} = +0{,}56$.

$SnCl_2 + KOH$ . .	−0,301	Pyrogallol, KOH . .	0,078
Na_2S	−0,091	Hydrochinon . . .	0,231
Hydroxylamin, KOH	−0,056	Wasserstoff, HCl . .	0,249
Chromoacetat . . .	−0,029	KFe, Oxalür . . .	0,285

[1] Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 193. 1898.
[2] Sitzber. d. G. zur Beförderung d. Naturw. Marburg. No. 7, 1898.
[3] Zeitschr. f. anorgan. Chem. 29, 396. 1902.
[4] Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 228. 1894.

Chromoacetat . . .	0,364	$J_2 \cdot KJ$	0,888
$K_4Fe(CN)_6 \cdot KOH$.	0,474	$K_3Fe(CN)_6$	0,982
$J_2 \cdot KOH$	0,490	$K_2Cr_2O_7$	1,062
$SnCl_2 \cdot HCl$ . . .	0,496	KNO_3	1,137
Arsenigsaures Kalium	0,506	$Cl_2 \cdot KOH$	1,186
NaH_2PO_2	0,516	$FeCl_3$	1,238
$CuCl_2$	0,560	HNO_3	1,257
$Na_2S_2O_3$	0,576	$HClO_4$	1,267
Na_2SO_3	0,583	$Br_2 \cdot KOH$	1,315
Na_2HPO_3	0,593	$H_2Cr_2O_7$	1,397
$K_4Fe(CN)_6$	0,595	$HClO_3$	1,416
$FeSO_4$ neutr. . . .	0,633	$Br_2 \cdot KBr$	1,425
Hydroxylamin . . .	0,636	KJO_3	1,489
$NaHSO_3$	0,663	$MnO_2 \cdot KCl$	1,628
H_2SO_3	0,718	$Cl_2 . KCl$	1,666
$FeSO_4 + H_2SO_4$.	0,794	$KMnO_4$	1,763
KFe_2, Oxalat . . .	0,846		

Die meisten Lösungen enthielten annähernd $^1/_5$ Mol. im Liter.

Wie aus den bisherigen Betrachtungen erhellt, kann man für elektrische Vorgänge die sogenannten Oxydations- und Reduktionserscheinungen scharf definieren. Man kann sagen, ein Stoff wird oxydiert, wenn er seine positive Ladung vermehrt oder seine negative vermindert, und er wird reduziert, wenn er seine negative Ladung vermehrt oder seine positive vermindert.

Nach dieser Definition muß in jedem galvanischen Elemente an der einen Elektrode eine Oxydation, an der anderen eine Reduktion stattfinden. Im Daniell-Element tritt an der Zinkelektrode die Oxydation, an der Kupferelektrode die Reduktion ein. Das Ausfällen eines Metalles durch ein anderes, der Vorgang der Substitution, ist in obigem Sinne als ein Oxydations- und Reduktionsvorgang aufzufassen. Sämtliche Metalle können sich nur als Reduktionsmittel betätigen, da sie nur positive Ionen liefern können und demgemäß die Bildung negativer oder das Verschwinden anderer positiver nach sich ziehen; sie selbst werden dabei oxydiert.

Sämtliche Elemente, die nur negative Ionen bilden, stellen dagegen nur Oxydationsmittel vor. Lösungen können sowohl Oxydations- wie Reduktionsmittel sein, denn sie enthalten positive und negative Ionen und können demnach positive und

negative Elektrizität abgeben. Tauche ich Zink in eine Lösuug von Bromkadmium, so fällt Kadmium aus, und die Lösung wirkt als Oxydationsmittel; leite ich Chlor ein, so scheidet sich Brom aus, und die Lösung wirkt als Reduktionsmittel.

In der gleichen Weise kann man die in obiger Tabelle gegebenen Stoffe prüfen, ob man sie, wenn sie in Reaktion treten, als Oxydations- oder Reduktionsmittel anzusehen hat. Auch kann es nach dem eben Gesagten nicht wunderbar erscheinen, daß ein gelöster Stoff sowohl als Oxydations-, wie als Reduktionsmittel je nach den Umständen wirkt. Letzteres kann auch eintreten, wenn nur das eine Ion in Reaktion tritt; das zweiwertige Eisenion kann in dreiwertiges und in metallisches Eisen übergehen; es kann also sowohl reduzierend wie oxydierend wirken.

Von Luther[1]) ist hervorgehoben worden, daß, da die Änderung der freien Energie bei isothermen reversibeln Prozessen unabhängig vom Wege nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig ist, die zur direkten Überführung der niedrigsten in die höchste Oxydationsstufe nötige Arbeit gleich der Summe derjenigen ist, die man aufwenden muß, um die niedrigste Stufe zunächst zur mittleren und dann diese zur höheren zu oxydieren. Da nun die Arbeit zur reversibeln Oxydation durch die zugeführte elektrische Energie gemessen wird, so gilt die Beziehung

$$(a + b) F\varepsilon = aF\varepsilon_1 + bF\varepsilon_2,$$

wo a und b die jeweilig zugeführte Anzahl F bedeuten und ε die EMK darstellt, welche zur Oxydation der niedrigsten Stufe in die höchste, ε_1 diejenige, welche zur Oxydation der niedrigsten Stufe in die mittlere und ε_2 diejenige, welche zur Oxydation der mittleren Stufe in die höchste nötig ist. Daraus folgt

$$\varepsilon = \frac{a\,\varepsilon_1 + b\,\varepsilon_2}{a + b};$$

speziell für Eisen, das zwei- und dreiwertige Ionen liefern kann, wird

$$\varepsilon = \frac{2\,\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3}$$

und für Kupfer, das ein- und zweiwertige Ionen bildet

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 488, 1900; 36, 385, 1901.

Diese Beziehung sagt aus, daß die EMK, die zur Oxydation der niedrigsten Stufe direkt in die höchste erforderlich ist, stets zwischen den EMK liegt, welche zur Oxydation der niedrigsten in die mittelste und der mittelsten in die höchste erforderlich sind. Es gilt also nicht etwa die Beziehung $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, auf die man im ersten Augenblick verfallen könnte.

Über die Reihenfolge der drei EMK kann von vornherein aber nichts ausgesagt werden; diese hängt von der Natur der Stoffe und außerdem von den Konzentrationen ab. Schalten wir letzteren Einfluß dadurch aus, daß wir alle an der Reaktion beteiligten Stoffe in der Konzentration 1 anwenden, so können zwei typische Fälle eintreten.

I. Der erste liegt beim Eisen vor. Bei Kenntnis zweier Werte können wir offenbar den dritten berechnen. So ist für Eisen $\varepsilon_1 = \varepsilon_{c\,Fe - F^{\cdot\cdot}} = -0{,}08$ Volt, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Elektrolyt} - \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}} = +0{,}99$ V gefunden worden; es folgt $\varepsilon = \varepsilon_{c\,Fe - Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = +0{,}28$ Volt, und die Reihenfolge ist also: ε_1, ε, ε_2, der ε_1 entsprechende Vorgang reduziert am stärksten, der ε_2 entsprechende oxydiert am stärksten.

Stellen wir folgende Kette zusammen:

$$\text{Eisen} - Fe^{\cdot\cdot} - \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}} - \text{Platin} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

(die negativen Ionen berücksichtigen wir nicht), so ist die Eisenelektrode negativ, die Platinelektrode positiv geladen, und bei der Betätigung des Elementes nimmt Eisen und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ an Menge ab, während $Fe^{\cdot\cdot}$ zunimmt. Es tritt also im Element dasselbe ein, was beim direkten Zusammenmischen der drei Stoffe bei gleichen Konzentrationen geschehen würde: Bildung der mittleren Oxydationsstufe auf Kosten der beiden anderen:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3\,Fe^{\cdot\cdot}.$$

Außer Kette (1) können wir noch zwei weitere Ketten durch Kombination der drei Potentialsprünge bilden:

$$\text{Eisen} - Fe^{\cdot\cdot} - Fe^{\cdot\cdot\cdot} - \text{Eisen} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\text{Eisen} - Fe^{\cdot\cdot\cdot} - \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}} - \text{Platin} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Auch in diesen Ketten findet bei der Stromlieferung die Bildung der mittleren Oxydationsstufe auf Kosten der beiden andern statt.

Zwischen diesen drei Ketten bestehen nun interessante Beziehungen. Berechnen wir aus der Kenntnis der Einzelpotential-

sprünge ihre EMK, so erhalten wir für (1) = 1,07 Volt, für (2) = 0,36 Volt, für (3) = 0,71 Volt. Rechnen wir ferner aus, wie viel F wir durch jedes einzelne Element schicken müssen, um 56 *g* Eisenmetall in Lösung zu bringen, so finden wir für (1) = 2 F, für (2) = 6 F, für (3) = 3 F.

Wir erhalten also die Energiemenge, die uns der Vorgang: $2\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3\ Fe^{\cdot\cdot}$ zu liefern vermag, je nach der Anordnung, die wir benutzen, in dreierlei verschiedener Gestalt:

in (1) in der Gestalt 1,07 Volt × 2 F,
in (2) » » » 0,36 Volt × 6 F,
in (3) » » » 0,71 Volt × 3 F.

Das Produkt ist natürlich in allen Fällen = 2,14 × 96580 Joule. Wir haben es hier offenbar mit einer richtigen galvanischen Energietransformation zu tun, die sich dadurch auszeichnet, daß nur Transformationsverhältnisse auftreten können, die in ganzen Zahlen ausdrückbar sind.

II. Der zweite typische Fall liegt beim Kupfer vor. Hier zerfällt, umgekehrt wie beim Eisen, die mittlere Oxydationsstufe freiwillig in die beiden andern: $2\ Cu^{\cdot} = Cu + Cu^{\cdot\cdot}$.

Nachstehendes Element, das sich aber wegen der zu großen Unbeständigkeit der Cuproionen nicht ohne weiteres realisieren läßt:

$$\text{Kupfer} - Cu^{\cdot} - \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot}} - \text{Platin},$$

müßte also bei seiner Betätigung Cuproionen verschwinden und Cupriionen entstehen lassen, d. h. der Platinpol müßte negativ, der Kupferpol positiv sein.

Die Reihenfolge der EMK muß demnach auch umgekehrt wie beim Eisen sein, nämlich: ε_2, ε, ε_1; jetzt reduziert der ε_2 entsprechende Vorgang am stärksten, während der ε_1 entsprechende am stärksten oxydiert.

Charakteristisch für alle derartigen Fälle wie beim Kupfer ist die Erscheinung, daß die mittlere Oxydationsstufe ($Cu^{\cdot}$) ein stärkeres Oxydationsmittel ist als die höchste Oxydationsstufe ($Cu^{\cdot\cdot}$) und anderseits ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigste Oxydationsstufe (Cu), und zwar steigt, wenn alles andere gleich bleibt, mit steigender Konzentration die Wirksamkeit der mittleren Oxydationsstufe sowohl als Oxydations- wie als Reduktionsmittel.

Man erhält also, was paradox klingt, durch Oxydation von Kupfermetall ein stärkeres Reduktionsmittel ($Cu^{\cdot}$) und durch

Reduktion von $Cu^{\cdot\cdot}$ ein stärkeres Oxydationsmittel ($Cu^{\cdot}$); mit andern Worten: durch Hinzufügen einer positiven Ladung wird die oxydierende Kraft eines Stoffes und durch Fortnahme einer positiven Ladung die reduzierende nicht unbedingt erhöht.

Denkt man sich schließlich eine Eisenelektrode (für Kupfer gilt dasselbe) in Berührung mit einer Lösung, die $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ enthält, und zwar in solchen Konzentrationen, daß $\varepsilon = \varepsilon_1$ ist, so sagt man, es herrscht Gleichgewicht an dieser Elektrode. Aus der Lutherschen Formel ergibt sich dann unmittelbar die Beziehung $\varepsilon_2 = \varepsilon = \varepsilon_1$; beim Gleichgewicht werden stets alle drei Potentialsprünge einander gleich.

Bei dieser Gelegenheit sei ein Wort über eine zur Entstehung eines elektrischen Stromes notwendige Vorbedingung gesagt.[1] Wir haben gesehen, daß sich in jedem galvanischen Element ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang abspielt, d. h. daß an der einen Elektrode Ionen entstehen, an der anderen verschwinden. Diese beiden Vorgänge müssen stets räumlich getrennt eintreten. Spielen sie sich an gleicher Stelle ab, so bekommt man keinen Strom. Stecke ich Zink in eine Kupferlösung, so geht am Zink der Oxydations- und auch der Reduktionsvorgang gleichzeitig vor sich, die Elektrizitäten haben Gelegenheit, sich dort unmittelbar auszugleichen, und damit wird eben die Möglichkeit genommen, den Ausgleich an anderen Stellen eintreten zu lassen, d. h. einen elektrischen Strom zu bekommen. Deswegen ist — ganz allgemein — eine chemische Reaktion zweier Körper aufeinander nur dann elektrisch verwertbar, wenn einmal bei dieser Zersetzung Elektrizitätsmengen entstehen oder verschwinden, d. h. Ionen ihre Ladung ändern, und sodann die beiden Stoffe räumlich getrennt die Umwandlungen erleiden können.

Haben wir etwa Zink in einer Zinksulfatlösung und stecken in die Lösung einen Platindraht, so bekommen wir, wenn wir ihn mit dem Zink metallisch verbinden, nur geringen Strom. Wollen wir nun das Zink schnell in Auflösung, d. h. in den Ionenzustand übergehen lassen und dadurch einen stärkeren Strom erhalten, so können wir das durch Hinzutun einer Lösung, deren positiver Bestandteil eine geringere Tendenz zur Ionenbildung als Zink hat, zum Platin erreichen, z. B. von Kupfer-

[1] Ostwald, Chemische Fernewirkung. Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 540. 1892.

lösung oder einer Säure. Das Hinzutun der Lösung zum Zink direkt würde natürlich keinen Strom liefern.

Bei der Herstellung galvanischer Elemente hat man sich vielfach starker Oxydationsmittel zur Erzielung größerer Wirkungen bedient, ohne sich über die Theorie der Erscheinungen im klaren zu sein. So ist das Chromsäureelement viel in Gebrauch; Zink — Chromsäure bezw. Natriumbichromat mit Schwefelsäure — Kohle. Der wesentliche Vorgang im Element besteht darin, daß an der negativen Zinkelektrode positive Zinkionen entstehen und an der positiven Kohleelektrode nicht mehr Wasserstoffgas entweicht, sondern hochwertige positive Chromionen sich in minderwertige verwandeln, wobei positive Elektrizität demnach an die Elektrode abgegeben wird.

Da das Zink eine ziemlich hohe Tendenz hat, Zinkionen zu bilden und die hochwertigen Chromionen sehr bestrebt sind, in minderwertige überzugehen, so ist die EMK des Elementes, die gleich der Summe der beiden Potentialsprünge in diesem Falle ist, bedeutend. Weiter ist klar, daß die Kraft allmählich abnehmen muß. Mit der Zeit bilden sich immer mehr Zinkionen, die Konzentration der höherwertigen Chromionen nimmt ab, die der minderwertigen zu, und alle drei Umstände vermindern die EMK.

Die energische Oxydation des Zinks, wie man wohl sagt, und die hohe EMK des Elementes wird also erreicht durch Zusatz des Oxydationsmittels nicht zum Zink, sondern zur Kohle.

Auf ähnliche Weise können wir natürlich auch edle Metalle »auflösen«, d. h. in den Ionenzustand überführen. Eine Kette Platin—Chlornatriumlösung—Gold gibt uns keinen Strom, er entsteht jedoch durch Zusatz von Chlorwasser zum Platin, wobei sich das Gold auflöst. Die hohe Tendenz des Chlors, Ionen zu bilden, zwingt das widerstrebende Gold, dasselbe zu tun. Ein Zusatz des Chlors zum Golde würde uns keinen Strom liefern (Platin wird nicht verändert) und das Gold nur sehr langsam oxydieren.

Die freie Energie anderer Vorgänge, z. B. von Lösungsvorgängen, kann man elektromotorisch wirksam machen, indem man sie mit Oxydations- und Reduktionsvorgängen koppelt.[1]) So liefert das Doppelelement

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, S. 388.

Pt / H_2	gesättigte Lösung mit Bodenkörper	Pt Pt / O_2 O_2	reines Wasser	Pt / H_2

einen Strom, der von der gesättigten Lösung über die Sauerstoffelektrode zum reinen Wasser geht. Der Vorgang bei der Betätigung des Elementes ist in summa nur die Vereinigung des festen Bodenkörpers mit reinem Wasser zu gesättigter Lösung. Da dieser Vorgang hier umkehrbar geleitet werden kann, so gibt die elektrische Energie ohne weiteres die maximale Arbeitsleistung dieses betreffenden Vorganges. Eigentlich dieselben Verhältnisse, nur vom anderen Gesichtspunkt aus, haben wir schon früher, insbesondere im Kapitel Konzentrations-Doppelketten (S. 178), betrachtet.

Potentialbildung an den Elektroden. Freiwillige Entwickelung von Sauerstoff oder Wasserstoff. Vorgang bei der Stromlieferung.[1]

Haben wir irgend eine Elektrode mit den zugehörigen Ionen in wässeriger Lösung, an der der Potentialsprung ε stattfindet, so dürfen wir nicht vergessen, daß im Wasser auch $H^{\cdot}$ und OH' bez. O'' vorhanden sind. Es wird sich also eine jede Elektrode, damit Gleichgewicht vorhanden ist, mit Wasserstoff und Sauerstoff derartig beladen müssen, daß die Potentialsprünge Wasserstoff-Wasserstoffionen und Sauerstoff-Sauerstoffionen gleich ε werden. (Siehe auch die Erörterungen auf S. 154 und die Anm. S. 221.) Dieser Vorgang wird insbesondere bei platinierten Elektroden, die ja für Gase erhebliche Lösungsfähigkeit haben und bei denen man demgemäß in kurzer Zeit zu Zuständen gelangen kann, die dem Gleichgewicht entsprechen, von Bedeutung sein. Für eine platinierte Ferri-Ferroelektrode müssen z. B. folgnde Reaktionsgleeichungen Geltung haben:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \text{ und}$$

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + \frac{O_2}{2} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + O''.$$

---

[1]) Siehe auch Nernst, Theoret. Chem., 3. Aufl., S. 673, und Fredenhagen, Zeitschr. f. anorgan. Chem., 29, 396. 1902.

Sind die drei- und zweiwertigen Eisenionen in 1 n. Konzentration vorhanden, so ist $\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Elektrolyt}} = +0{,}99$, daraus folgt, daß bei gegebener O''- und H˙-Ionenkonzentration die Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentration in der Elektrode berechenbar sind. Letztere müssen sich natürlich verschieben, wenn sich die Konzentration der H˙ bez. O'' verschiebt bei unveränderten Eisenionenkonzentrationen, und zwar gehört, wie eine leichte Überlegung lehrt, stets zu einer hohen Sauerstoffbeladung eine niedere Wasserstoffbeladung und umgekehrt. Nun ist offenbar, daß bei zu hohen Gaskonzentrationen die Gase nicht mehr in der Elektrode bleiben, sondern sich entwickeln werden. Nehmen wir an, daß dies geschieht, wenn Sauerstoff oder Wasserstoff den Druck von einer Atmosphäre haben, so können wir sagen, daß jedes Oxydationsmittel für das $\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Elektrolyt}} > 1{,}42$ bez. $\varepsilon_h > 1{,}14$ Volt ist, Sauerstoff aus einer 1 n. H˙-Lösung entwickeln muß, solange, bis durch Veränderung der in Betracht kommenden Konzentrationen sein Potentialsprung $= 1{,}42$ bez. 1,14 Volt geworden ist. Denn Sauerstoff von Atmosphärendruck gegenüber einer 1 n. H˙-Lösung zeigt den Wert 1,42 bez. 1,14 Volt. Anderseits wird ein Reduktionsmittel, dessen Potentialsprung $\varepsilon_{\text{Elektrode-Elektrolyt}} < 0{,}277$ bez. 0,0 ist, aus einer 1 n. H˙-Lösung Wasserstoff entwickeln. Daraus sehen wir, daß die Oxydations- bez. Reduktionsmittel in wässeriger Lösung nur in beschränktem Gebiete relativ beständig und der Messung zugänglich sind. Außerhalb dieses Gebietes sind nur vorübergehende Zustände möglich und unsere Formeln nicht anwendbar. Dies gilt z. B. für Lösungen von Persulfaten, die sich unter Sauerstoffentwickelung in Sulfate verwandeln und erst bei sehr geringen Persulfatkonzentrationen das zu ihrer relativen Beständigkeit nötige niedrige Potential erreichen. Wir können nur von einer relativen Beständigkeit sprechen, denn alle Oxydations- und Reduktionsmittel gehen mit den H˙ und O'' bez. mit den entsprechenden Gasbeladungen in dem Sinne Umsetzungen ein, daß ihr Elektrodenpotentialsprung immer mehr dem Wert sich nähert, den der Luftsauerstoff gegenüber der Lösung zeigt, weil dieser in unerschöpflicher Menge vorhanden und seine Konzentration demnach allein unveränderlich ist. Unsere obige Eisenelektrode wird an der Luft nur dann in stabilem Gleichgewicht sein, wenn wir sie in eine Lösung

mit einer derartigen O''- (bez. OH') Konzentration bringen, daß die Luftsauerstoffelektrode in ihr ebenfalls das Potential 0,99 Volt zeigt. Dabei ist aber auch noch vorausgesetzt, daß die in der Elektrode herrschende Wasserstoffkonzentration unverändert bleibt. Da dies aber streng genommen nur der Fall wäre, wenn der entsprechende Wasserstoffdruck auch in der Atmosphäre vorhanden wäre, was sicherlich nicht der Fall ist, so kommen wir zu dem Schluß, daß wir es niemals mit völligen Gleichgewichtszuständen zu tun haben. Da sich aber die Diffusion der Gase aus der Elektrode in die Umgebung, solange ihr Druck den einer Atmosphäre nicht überschreitet, nur sehr langsam vollzieht, so können wir praktisch in diesen Grenzen mit für uns stabilen Verhältnissen rechnen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich noch ein anderes wichtiges Resultat. Reduktionsmittel mit $\varepsilon_h < 0{,}0$ Volt werden zwar nicht in 1 n. $H^{\cdot}$-Lösung mehr beständig sein, dagegen wohl noch in einer weniger $H^{\cdot}$haltigen, z. B. einer OH'haltigen. Denn je niedriger die $H^{\cdot}$-Konzentration ist, desto größer wird ja (in negativer Zählung) der Potentialsprung, den Wasserstoff von Atmosphärendruck gegenüber der Lösung zeigt, und desto höher kann auch der des Reduktionsmittels ansteigen, ohne Wasserstoff zu entwickeln. Die einfachste Illustration dazu bieten manche unedlen Metalle, z. B. Eisen. Eisen in 1 n. Lösung zweiwertiger Eisenionen entwickelt, wenn die Lösung neutral, d. h. $H^{\cdot}$arm ist, keinen Wasserstoff, es tut es jedoch sofort, wenn die Lösung angesäuert, d. h. $H^{\cdot}$reich wird.

Analoges gilt für Oxydationsmittel, d. h. Stoffe mit hohem positiven Potentialsprung; sie sind in sauren Lösungen beständiger als in alkalischen und entwickeln in letzteren viel eher bez. lebhafter Sauerstoff als in ersteren.

Bei den vorstehenden Überlegungen ist stets angenommen worden, daß der Potentialsprung solcher Oxydations- bez. Reduktionsmittel wie Ferri-Ferrolösung, bei deren Umwandlung $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen nicht beteiligt sind, unabhängig von der Konzentration dieser Ionen, also in saurer wie alkalischer Lösung gleich ist, vorausgesetzt natürlich, daß ihre eigenen Ionenkonzentrationen ungeändert sind. Experimentelle Messungen haben dies (in gewissen Grenzen) bestätigt. Die Größe der Wasserstoff- bez. Sauerstoffbeladung ändert sich natürlich, wie vorhin auseinandergesetzt, entsprechend der Änderung der $H^{\cdot}$- bez. OH'-Konzentrationen.

Wenn wir wollen, können wir also sämtliche galvanische Ketten, insbesondere die mit platinierten Elektroden, als Sauerstoff- oder Wasserstoffkonzentrationsketten auffassen. Wie in den einzelnen Fällen tatsächlich der Strom zustande kommt, läßt sich nicht mit Sicherheit beantworten; wahrscheinlich wird dies in verschiedenen Fällen verschieden sein. Bei einer Ferri-Ferroelektrode können wir, wie wir es bisher getan haben, annehmen, daß der direkte Übergang der Ferri- in die Ferroionen den Strom liefert, es erscheint aber auch nicht ausgeschlossen, daß der Strom oder ein Teil des Stromes dadurch zustande kommt, daß die Ferriionen mit den OH' (bez. O'') nach der auf S. 229 gegebenen Gleichung reagieren, dadurch die Elektrode mit Sauerstoff beladen und dieser erst elektromotorisch wirksam ist. Bei organischen Oxydationsmitteln, z. B. Chinon, bei denen eine Ionenspaltung in meßbarer Weise nicht vorhanden ist, wird die letztere Auffassung plausibel erscheinen. Analog wird unter Umständen bei einem an der Elektrode sich abspielenden Übergang eines Reduktionsmittels in ein Oxydationsmittel, also z. B. von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ die Elektrode mit Wasserstoff beladen werden können, der dann elektromotorisch wirkt. Bei den Metallelektroden selbst können wir wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß dieser Umweg nicht eingeschlagen wird, sondern die Stromlieferung durch den direkten Übergang von Metall in Metallionen erfolgt.

Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.

Spielt sich an einer Elektrode eine elektromotorisch wirksame Reaktion ab und sind sämtliche maßgebende Konzentrationen = 1, so haben wir den experimentell gemessenen Potentialsprung das »Elektrolytische Potential« dieser Reaktion genannt (S. 220), indem wir willkürlich der Kalomelelektrode einen bestimmten Wert zuwiesen. »Absolute« Werte für die »Elektrolytischen Potentiale« aufzufinden, wollte uns mit Sicherheit noch nicht gelingen. Es fragt sich nun, ob diese Werte nicht aus rein chemischen Daten berechenbar sind.

Um EP zu berechnen, brauchen wir nur die maximale Arbeit zu kennen, die man gewinnen kann, wenn man die auf der einen Seite der in Betracht kommenden Reaktionsgleichung stehenden Stoffe von der Konzentration 1 in die auf der anderen

Seite der Gleichung stehenden Stoffe ebenfalls von der Konzentration 1 im isothermen umkehrbaren nicht elektrischen Prozeß überführt. Denken wir uns dann diese Umwandlung auf elektrischem Wege vor sich gehend, so ist die maximale Arbeit $n_e F \varepsilon$, und da jene andere Arbeitsgröße A dieser nach dem zweiten Hauptsatz gleich sein muß, so haben wir einfach

$$\varepsilon = \frac{A}{n_e F}.$$

Die Größe A ist für Gase und gelöste Stoffe in verdünnten Lösungen berechenbar. Denken wir uns unser System

$$\alpha A + \beta B \ldots + n_e F (+) \rightleftarrows \delta D + \varepsilon E \ldots$$

im Gleichgewicht, d. h. die Konzentrationen auf beiden Seiten der Gleichung derartig geändert, daß zur Umwandlung von rechts nach links oder umgekehrt keinerlei Arbeit erforderlich ist, und nennen wir diese Konzentrationen c_A, $c_B \ldots$, c_D, $c_E \ldots$ und α, $\beta \ldots$, δ, ε die Anzahl der reagierenden Mole (s. S. 220), so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \ldots}{c_D^\delta \cdot c_E^\varepsilon \ldots} = K',$$

wo K' die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

Um nun obige Arbeit A zu berechnen, können wir so verfahren, daß wir mit Hülfe der auch für die Lösungen gültigen Gasgesetze (s. S. 135) die Arbeit berechnen, welche nötig bez. zu gewinnen ist, um die auf der einen Seite der Gleichung stehende Anzahl Grammole von der Konzentration 1 auf die Konzentrationen c_A, $c_B \ldots$ zu bringen; dann führen wir das System beim Gleichgewicht ohne Arbeitsleistung in das auf der anderen Seite des Gleichheitszeichens stehende System von den Konzentrationen c_D $c_E \ldots$ über, und schließlich berechnen wir die Arbeit, welche zur Überführung dieses Systems auf die Konzentration 1 nötig ist. Die gesamte Arbeitsleistung (T sei stets die Zimmertemperatur) ist die gesuchte Größe A. Führen wir die Rechnung aus,[1]) so ergibt sich

$$A = RT \ln K' \text{ und}$$

$$\text{EP (absolut)} = \frac{RT}{n_e F} \ln K'$$

---

[1]) Näheres siehe Nernst, Theoret. Chem., II. Aufl., S. 592. 1898.

Nach S. 220 können wir ganz allgemein schreiben

$$\varepsilon \text{ (absolut)} = \frac{RT}{n_e F}\left(\ln \frac{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \ldots}{c_D^\delta \cdot c_E^\varepsilon \ldots} + \ln \frac{C_D^\delta \cdot C_E^\varepsilon \ldots}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \ldots}\right)$$

$$= \frac{RT}{n_e F}\left(\ln K' + \ln \frac{C_D^\delta \cdot C_E^\varepsilon \ldots}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \ldots}\right),$$

wo C_A, $C_B \ldots$ C_D, $C_E \ldots$ beliebige Konzentrationen der betreffenden Stoffe darstellen.

Nun ist aber K', die Gleichgewichtskonstante, für eine einzelne an einer Elektrode sich abspielende Reaktion experimentell nicht bestimmbar. Denn eine chemische Reaktion besteht stets aus einem Oxydations- und einem gleichzeitig erfolgenden Reduktionsvorgang, niemals aus einem allein. Wir können also die Gleichgewichtskonstante auf chemischem Wege in einem besonderen Versuch nur bestimmen für die gesamte gleichzeitig an beiden Elektroden verlaufende chemische Reaktion.

Wir können also leider nicht durch Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten zur Kenntnis eines einzelnen Elektrodenpotentialsprunges kommen; wohl aber können wir mit ihrer Hülfe, bei Kenntnis der Konzentrationen der an den Elektroden sich umsetzenden Stoffe, die EMK einer Kette berechnen, die ja gleich der Summe der beiden Einzelpotentialsprünge ist (von einer etwaigen Flüssigkeits-Potentialdifferenz sei abgesehen). Wir haben einfach

$$\pi = \frac{RT}{n_e F}\left(\ln K + \ln \frac{C_D^\delta \cdot C_E^\varepsilon \ldots}{C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \ldots}\right),$$

hier ist K die Gleichgewichtskonstante der gesamten im Element sich abspielenden chemischen Reaktion, π ist die gesamte EMK der Kette, und unter dem ln stehen die Produkte der Konzentrationen der an beiden Elektroden sich umsetzenden Stoffe.

Ich erinnere daran, daß einen zweiten Weg zur Berechnung der EMK jeder beliebigen galvanischen Kette mit Hülfe der chemischen Reaktionswärme Q und des Temperaturkoeffizienten $\frac{d\pi}{dT}$ die Helmholtzsche Formel bietet (s. S. 140).

Obige Gleichung wurde zuerst von van 't Hoff im Jahre 1886 aufgestellt; neuerdings ist sie auf Bredigs Veranlassung von Knüpfer[1]) geprüft worden. Wir wollen darauf ein wenig näher eingehen.

Die umkehrbare doppelte chemische Umsetzung

$$TlCl_{fest} + KSCN_{gelöst} \rightleftarrows TlSCN_{fest} + KCl_{gelöst}$$

wurde untersucht. Da die Menge des festen Bodenkörpers keine Rolle spielt und ihre Konzentration als konstant betrachtet wird, so brauchen wir uns nur um die in Lösung befindlichen Stoffe zu bekümmern. In dieser haben wir, angenommen, daß die Lösung verdünnt ist und völlige Dissoziation vorliegt, $K^{\cdot}$, SCN', $Tl^{\cdot}$, Cl'. Geht die Reaktion z. B. nach links vor sich, so verschwinden gleichviel $Tl^{\cdot}$ und Cl' und es entstehen, ebenfalls in gleicher Menge, $Tl^{\cdot}$ und SCN'. Die $K^{\cdot}$ haben keinen Teil an der Reaktion; demnach ist die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{C_{Tl^{\cdot}} \cdot C_{Cl'}}{C_{Tl^{\cdot}} \cdot C_{SCN'}} = \frac{C_{Cl'}}{C_{SCN'}} = K.$$

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß $C_{Tl^{\cdot}} \cdot C_{Cl'} = s$ nichts anderes ist als das Löslichkeitsprodukt einer gesättigten Chlorthalliumlösung und $C_{Tl^{\cdot}} \cdot C_{SCN'} = s'$, das einer gesättigten Rhodanthalliumlösung, sodaß die Gleichgewichtskonstante gleich dem Verhältnis der beiden Löslichkeitsprodukte in diesem Falle ist und auch aus diesen beiden Größen berechenbar wäre. Tatsächlich wurde sie durch Schütteln von Chlorkaliumlösung mit festem Rhodanthallium und von Rhodankaliumlösung mit festem Chlorthallium und Ermittelung der Cl' und SCN' Konzentrationen in den Lösungen bestimmt, es ergab sich im Mittel 0,85 bei 39,9°, 1,24 bei 20°, 1,74 bei 0,8° als Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion.

Mit Hilfe dieser Werte von K sind wir nun imstande, bei beliebigen bekannten Konzentrationen von Cl' und SCN' die EMK dieses Vorgangs bei den Temperaturen 39,9°, 20°, 0,8° zu ermitteln. Setzen wir das Verhältnis der Konzentrationen $\frac{Cl'}{SCN'} = a$, so nimmt die Formel folgende Gestalt an:

$$\pi = \frac{RT}{F}\left(\ln K + \ln \frac{1}{a}\right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{a}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 255. 1898; auch Zeitschr. f. Elektrochemie, 4, 544. 1898.

Um diese EMK auch direkt experimentell messen zu können, müssen wir ein passendes Element ersinnen, das diese Reaktion unter Stromlieferung vor sich gehen läßt.

Diesen Dienst leistet uns das folgende:

Thalliumamalgam — $TlCl_{fest}$ $KCl_{Lösung}$
— $KSCN_{Lösung}$ $TlSCN_{fest}$ — Thalliumamalgam.

Geht z. B. bei der Betätigung dieses Elementes der + Strom von links durch die Lösung nach rechts, so entstehen Tl' und SCN' und Tl' und Cl' verschwinden, d. h. es ändern sich nur die Cl' und SCN' Konzentrationen, von deren Verhältnis demnach die EMK abhängen muß.

Zwischen den mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K berechneten und den direkt gemessenen Werten für π ergab sich gute Übereinstimmung:

Temp.	π ber.	π gef.
	Millivolt	
39,9°	0,6	1,0
20,0°	9,8	10,5
0,8°	17,1	17,5

Bemerkt sei übrigens, daß man diese Kette auch als Konzentrationskette in Bezug auf Tl˙ auffassen und ihre EMK nach den für diese Ketten gegebenen Regeln berechnen kann.

Noch eine weitere interessante Beziehung liefert uns die Formel. Machen wir $a = K$, d. h. verwenden wir die Konzentrationen des Gleichgewichtes in der Kette, dann wird $\pi = 0$, weil beim chemischen Gleichgewicht auch elektrisches vorhanden sein muß, und wir können diesen Umstand benutzen, um durch elektrische Messung das Eintreten eines Gleichgewichtszustandes nachzuweisen.

Cohen[1]) hat sich zuerst dieses Hilfsmittels zur Bestimmung von Umwandlungspunkten bedient. Zinksulfat kristallisiert bei Zimmertemperatur mit $7H_2O$, bei mäßiger Wärme mit $6H_2O$. Stellen wir uns folgende Konzentrationskette (Umwandlungselement) her:

Zink — gesätt. Lösg. mit $ZnSO_4 \cdot 7$ aq —
als Bodenkörper
— gesättigte Lösung mit $ZnSO_4 \cdot 6$ aq — Zink,
als Bodenkörper,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 53 u. 535. 1894.

so bekommen wir beim Schluß des Elementes einen Strom, weil die Löslichkeiten der beiden Hydrate verschieden sind. Bedingung für die Herstellbarkeit eines solchen Elementes ist, daß unterhalb der Umwandlungstemperatur das metastabile wasserärmere Hydrat einige Zeit bestehen kann (durch einen Kunstgriff kann man sich übrigens auch von dieser Bedingung losmachen.) Nähert man die Temperatur dann langsam (um immer gesättigte Lösung zu haben) dem Umwandlungspunkt, so wird die EMK immer geringer, bis sie schließlich bei dem Umwandlungspunkt selbst Null wird, da sich hier die Löslichkeitskurven der beiden Salze schneiden.

Auch hier können wir die Verhältnisse nach dem früher über die Konzentrationsketten Gesagten voraussehen.

Nachdem wir soeben gelernt haben, daß bei der Umwandlungstemperatur oder, allgemein ausgedrückt, beim Gleichgewicht zweier Systeme, die Potentialdifferenz Null herrscht, können wir sofort schließen, daß zwischen festem und geschmolzenem Metall beim Schmelzpunkt keine Potentialdifferenz bestehen und eine Kette, die aus einem Elektrolyt, einer geschmolzenen und einer festen Elektrode aus dem gleichen Material zusammengesetzt ist, uns bei der Schmelztemperatur niemals einen Strom liefern kann; die Schmelzwärme kann also ebensowenig wie die Lösungswärme (siehe auch Seite 195) ausschließlich als die unmittelbare Quelle für die elektrische Energie angesehen werden. Experimentelle Messungen haben diesen Schluß bestätigt.[1]) Stellen wir eine derartige Kette bei einer anderen als der Schmelztemperatur zusammen, wobei sich dann die flüssige oder feste Phase in instabilem Zustand befinden muß, so erhalten wir natürlich einen Strom, weil jetzt die beiden Phasen nicht mehr im Gleichgewicht sind, sondern die eine sich unter Abgabe von freier Energie in die andere umwandeln kann.

Bildungsgeschwindigkeit der Ionen. Einfluss des Elektrodenmaterials.

Wir haben bisher auf die Geschwindigkeit, mit der sich der Übergang in den oder aus dem Ionenzustand vollzieht, keine Rücksicht genommen, sondern stillschweigend die Annahme

---

[1]) Lash Miller, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 459. 1892.

gemacht, daß sie für unsere Zwecke unendlich groß ist. Bei der Betätigung der Daniell-Kette z. B. ist die EMK nur abhängig von der Konzentration der Lösungen, konstante Temperatur vorausgesetzt. Dem Zink, das die Ionen liefert, weisen wir konstante Eigenschaften zu, die auch von der Stromstärke unabhängig sind. Man kann nun die Frage aufwerfen: Gibt es nicht Fälle, in denen die Ionenbildungsgeschwindigkeit nicht mehr so groß ist und unter Umständen ganz verschiedene Werte hat? Was würde bei der Daniell-Kette eintreten, wenn plötzlich die Bildungsgeschwindigkeit der Zinkionen gleich Null würde? Nun, das würde nichts anderes heißen, als daß das Zink sich wie ein edles Metall verhielte, das Element selbsttätig keinen Strom mehr lieferte und, wenn man mit Hilfe einer andern EMK Strom in derselben Richtung durchschickte, sich Sauerstoff am Zink entwickeln müßte.

Im allgemeinen sind an einer Elektrode beim Durchleiten eines Stromes immer mehrere Vorgänge möglich, und es tritt derjenige ein, der die größte EMK liefert, doch ist hierbei wiederum unendlich große Ionenbildungsgeschwindigkeit für die Vorgänge vorausgesetzt, und die Giltigkeit des Satzes erlischt, falls jener Vorgang nicht mehr schnell genug erfolgen kann.

Tatsächlich liefert uns den gesuchten Fall eine Platinelektrode in Cyankaliumlösung. Wie F. Glaser[1]) nachgewiesen hat, löst sich metallisches Platin, wenn auch äußert langsam, in Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwickelung d. h. es verhält sich wie ein unedles Metall dieser Lösung gegenüber. Stellt man ein Element zusammen: Platin-Cyankalium-Kupfersulfat-Kupfer, so könnte man erwarten, daß nach Analogie des Daniellelements eine Stromlieferung bei gleichzeitiger Auflösung des Platins erfolgte. Dies tritt jedoch nicht ein; schickt man mit Hilfe einer anderen EMK Strom vom Platin durch die Lösung zum Kupfer, so findet ebenfalls keine Auflösung statt, sondern eine Ausscheidung von Cyan oder auch von Sauerstoff. Eine sachgemäße Erklärung dieser Erscheinungen scheint mir zur Zeit die Annahme einer außerordentlich geringen Ionenbildungsgeschwindigkeit des Platins zu bieten.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 11. 1903.

In ähnlicher Weise lassen sich die Versuche von Hittorf über das Chrom[1]) deuten. Je nach den Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur etc.) wird das Chrom anodisch zwei-, dreioder sechswertig gelöst. In verdünnter Salzsäure z. B. löst sich das Chrom bei mäßiger Wärme zweiwertig auf. Unterwirft man aber die Lösungen von schwefelsauren Alkalien mit Chrom als Anode bei 100° der Elektrolyse, so entsteht Chromsäure. Im ersten Falle verläuft der Vorgang freiwillig, und man kann dabei Arbeit gewinnen, das Chrom spielt völlig die Rolle eines unedlen Metalles und ähnelt dem Zink, im zweiten muß zur Auflösung Arbeit geleistet werden, und das Chrom verhält sich wie ein edles Metall; wir werden bei diesem Beispiel ganz besonders auf die Tatsache hingewiesen, daß, wie ohne weiteres einzusehen, nicht der Stoff, sondern der Vorgang die EMK bedingt, und daß unsere Rechnungen nur dann ein richtiges Ergebnis liefern können, wenn der angenommene Vorgang auch wirklich allein eintritt. Wir können sagen, daß einmal die Bildungsgeschwindigkeit der zweiwertigen Ionen sehr groß ist, das andere Mal so klein, daß der zweite Vorgang, die Bildung der sechswertigen Ionen eintritt. Was wir hier sehen, ist eine richtige Transmutatio, die Verwandlung eines unedlen Metalles in ein edles, allerdings in anderem Sinne als es die Alchemisten meinten. Näheres über die Bedingungen, an die diese Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit geknüpft ist, wissen wir noch nicht.

Auch die Untersuchungen von Ihle[2]) über die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure bilden einen für die soeben erörterten Vorgänge typischen Fall. Stellt man sich ein Element her: Zink — Zinksulfatlösung — Salpetersäure — Platin, so erhält man, falls die (verdünnte) Salpetersäure frei von salpetriger Säure ist, eine EMK von ca. 0,7 Volt, und es entwickelt sich am Platin Wasserstoff. Setzt man aber zum Platin geringe Mengen salpetriger Säure, so hört die Wasserstoffentwickelung auf und gleichzeitig steigt die EMK um ca. 1 Volt. Die Erklärung ist folgende: Die Salpetersäure ist ein Oxydationsmittel, d. h. sie hat die Fähigkeit, OH'-Ionen zu liefern, indem sie dabei in niedere Stickstoffoxyde zer-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 729. 1898.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 577. 1896.

fällt, doch ist diese OH'-Bildungsgeschwindigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen praktisch gleich Null, und sie stellt demnach kein Oxydationsmittel vor, sondern verhält sich bei der Elektrolyse wie irgend eine andere Säure und entwickelt an der Kathode Wasserstoff. Durch den Zusatz von salpetriger Säure wird nun die Bildungsgeschwindigkeit der OH' beträchtlich erhöht, und dieser Vorgang tritt, da er mit erheblicher EMK freiwillig verläuft, an Stelle der Wasserstoffausscheidung, und die EMK der Kette steigt.

Eigentlich brauchen uns diese Verhältnisse nicht besonders zu wundern, denn wir wissen ja, eine wie große Rolle bei den rein chemischen Vorgängen die Reaktionsgeschwindigkeit spielt, und wir kennen genug Fälle, in denen wir sie durch Katalysatoren weitgehend ändern können. Im Gegenteil, es wäre wunderbar, wenn wir derartige Fälle bei elektrochemischen Reaktionen nicht anträfen.

Ferner können auch die Beobachtungen von Förster[1]) und Voege[2]) über die Reduktion von Kaliumchlorat als hierher gehörig bezeichnet werden. Ersterer fand, daß bei höherer Stromdichte dieses Salz in neutraler oder alkalischer Lösung kaum reduziert wurde, wenn die Kathode aus Platin, Blei, Zink oder Nickel bestand, sehr stark, wenn die Elektrode aus weichem Eisen und mäßig, wenn sie aus Kobaltblech bestand. Letzterer fand in sauren Lösungen den Reduktionsbetrag abhängig vom Kathodenmaterial.

Weiterhin ist bei der Reduktion von Koffein, Kampher, Aceton ein Einfluß des Kathodenmaterials festgestellt worden.[3]) Sehr bemerkenswert ist auch das Ergebnis, daß je nach der Wahl des Kathodenmetalls die Reduktionswirkung zu verschiedenen Stufen desselben Depolarisators führt. So konnte nach Versuchen von Tafel[4]) bei Anwendung einer Quecksilberelektrode Salpetersäure fast quantitativ zu Hydroxylamin reduziert werden, während an einer Kupferelektrode, die mit Kupferschwamm bedeckt war, nahezu quantitativ Ammoniak entstand; blanke Kupferelektroden gaben bis zu 15% Hydroxylamin. Derartige Beobachtungen können für die Technik von Wichtigkeit werden,

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, 386. 1897.
[2]) Journ. of physik. Chem. 3, 577. 1899.
[3]) Tafel und Schmitz, Zeitschr. f. Elektro
[4]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 31, 289.

wir kommen auf sie noch einmal am Ende des Kapitels »Elektrolyse und Polarisation« zurück.

Schließlich seien noch einige Beobachtungen von Luther[1]) erwähnt, die allerdings nur scheinbar hierher gehören.

Luther fand, daß geringe Zusätze eines gelösten Stoffes mit mehreren Oxydationsstufen zu dem zu messenden Oxydations- bez. Reduktionsmittel zwar ohne Einfluß auf den Potentialsprung sind, aber ihn leichter zu messen gestatten. So ist bei Benutzung einer Platinelektrode der Potentialsprung einer Chromi-Chromatlösung sehr schwer zu messen, weil offenbar die Reaktion $CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} + 3\,F(-) \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$ nur sehr langsam verläuft. Durch Zusatz von etwas Eisensalz wird die Schwierigkeit gehoben. Die Konzentration $\frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$ stellt sich so ein, daß der zugehörige Potentialsprung gleich dem von Chromi-Chromat wird. Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges $Fe^{\cdot\cdot} + F(+) \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verhältnismässig groß ist, so ist jetzt die Platinelektrode viel unpolarisierbarer geworden. Eine dauernd größere Stromlieferung kann ein derartiger Zusatz natürlich nicht bewirken.

Aus den angeführten Beispielen, die sich leicht vermehren ließen, erhellt genugsam, daß scheinbar geringfügige katalytische Einflüsse auch in der Elektrochemie erhebliche Wirkungen zustande bringen. Es ist wahrscheinlich, daß wir auf diesem noch wenig betretenen Felde in Zukunft recht merkwürdige Entdeckungen machen werden.

Entstehung positiver und negativer Ionen.

Trotzdem wir bisher von Stoffen gesprochen haben, die nur positive Ionen zu liefern imstande sind, wie die Metalle, oder von solchen, die stets negative geben, wie Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, ist die Frage nicht unberechtigt, ob nicht ein Stoff unter gewissen Umständen in positive, unter anderen in negative Ionen übergehen kann. Ja, es scheinen sogar manche Anzeichen dafür zu sprechen, daß tatsächlich solche Fälle vorkommen. Elektrolysieren wir eine Lösung von seleniger Säure oder Selensäure, so erhalten wir an der Kathode eine Fällung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 400. 1901.

von metallischem Selen, was das Vorhandensein positiv geladener Selen-Ionen wahrscheinlich macht. Betrachten wir dagegen eine Lösung von Selenwasserstoff bez. Selennatrium, so werden wir zu der Annahme negativ geladener Selen-Ionen geführt. Bei Schwefel und Tellur liegen die Verhältnisse ähnlich, und daß z. B. die Halogene unter allen Umständen nur negative Ionen liefern, darf auch nicht als völlig sicher betrachtet werden. Es muß zur Zeit der Hinweis auf diese interessanten Beziehungen genügen.

VIII.

Elektrolyse und Polarisation.

Wir kommen nun zu den Erscheinungen, die eintreten, wenn ein elektrischer Strom durch einen Elektrolyten geleitet wird, der sich zwischen zwei unangreifbaren Elektroden, wie Platin, Gold, Kohle usw. befindet. Schon lange ist es bekannt, daß der angewandte Strom eine Zersetzung des Elektrolyten an den Elektroden bewirkt, und daß seine elektromotorische Kraft eine Schwächung erleidet. Offenbar stehen diese beiden Erscheinungen im Zusammenhang; zur Zersetzung eines Elektrolyten z. B. von Salzsäure in Wasserstoff und Chlor ist eine je nach den Umständen mehr oder weniger große Arbeitsleistung erforderlich, und diese leistet der elektrische Strom. Wenn eine solche Schwächung der angewandten elektromotorischen Kraft eintrat, so sprach man von dem Eintritt einer Polarisation. Über den näheren Vorgang ist man lange im unklaren geblieben, und erst das letzte Jahrzehnt hat hier Aufklärung gebracht.

Läßt man eine Zeit lang einen Strom durch obige Anordnung gehen, unterbricht ihn dann und verbindet die beiden Platinelektroden miteinander unter Einschaltung eines Galvanometers, so bemerkt man, daß ein dem angewandten entgegengerichteter Strom angezeigt wird, der schnell schwächer und schwächer wird. Es ist dies der »Polarisationsstrom«, und seine elektromotorische Kraft heißt »die elektromotorische Kraft der Polarisation«. Aus den nachfolgenden Erörterungen wird hervorgehen, daß diese Kraft von der Tendenz der ausgeschiedenen neutralen Bestandteile, wieder in den Ionenzustand zurückzukehren, herrührt.

Für solch einen Stromkreis, in dem eine bestimmte elektromotorische Kraft π_1 und eine »Polarisationszelle« vorhanden sind, hat das Ohmische Gesetz die Gestalt

$$J = \frac{\pi_1 - \pi_2}{W},$$

wo π_2 die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation, W den Gesamtwiderstand des Kreises und J die Stromstärke bedeuten.

Methoden zur Bestimmung der Polarisation.[1]) Da, wie schon erwähnt wurde, die elektromotorische Kraft der Polarisation keine konstant bleibende Größe darstellt, sondern nach Wegnahme der »primären« elektromotorischen Kraft ihren Wert schnell ändert, so bestimmt man jene zweckmäßig, während diese in Tätigkeit ist. Nachstehende Figur veranschaulicht ein Verfahren, dessen man sich zur Messung bedienen kann.[2])

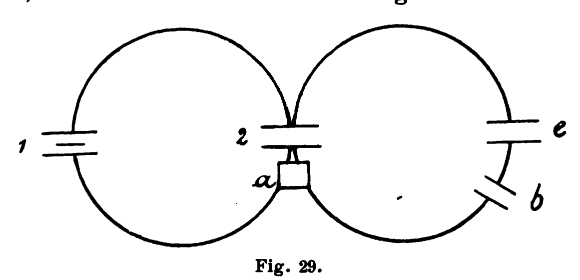


Fig. 29.

1, 2, a, 1 ist der eine Stromkreis, 2, e, b, a, 2 der andere. 1 ist eine Elektrizitätsquelle, 2 die Polarisationszelle, e ein Kompensationselektrometer, b eine elektromotorische Kraft, die man kennt und beliebig ändern kann, a ein Stimmgabelunterbrecher (oder besser ein durch einen Motor betriebener Doppelunterbrecher), der schnell schwingt. Die Anordnung ist so getroffen, daß durch a abwechselnd der erste Stromkreis geschlossen und gleichzeitig der zweite unterbrochen und sodann der zweite geschlossen und gleichzeitig der erste unterbrochen wird usw. Dadurch erreicht man, daß praktisch beide in Tätigkeit sind, ohne jedoch einander zu stören, und daß man die elektromotorische Kraft der Polarisation demnach unter Umständen mißt, die so beschaffen sind, als ob der erste Stromkreis dauernd geschlossen wäre. Man hat nun b solange zu ändern, bis das Elektrometer keinen Ausschlag mehr zeigt; dann ist b der gesuchte Wert.

Wie die elektromotorische Kraft der galvanischen Elemente sich aus zwei oder mehreren Potentialsprüngen zusammensetzt,

---

[1]) Näheres: Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 390.
[2]) Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 469. 1890.

so besteht auch die elektromotorische Kraft der Polarisation aus zwei einzelnen Potentialdifferenzen. Diese haben ihren Sitz an den beiden Elektroden. Um sie einzeln zu messen, bedient man sich der Fuchsschen Methode, etwa in folgender Anordnung (Fig. 30): Ein Doppel-U-Rohr ist mit dem Elektrolyten *e* gefüllt, dessen Polarisation untersucht werden soll. *a* und *b* sind zwei indifferente Elektroden, die mit einer Elektrizitätsquelle *Q*, die den polarisierenden Strom liefert, in Verbindung stehen. Soll nun der an der Elektrode *b* vorhandene Potentialsprung gemessen werden, so hängt man in *c* den mit Chlorkaliumlösung gefüllten Glasansatz der Normalelektrode (S. 213) *N* in den Elektrolyten *e* hinein — besser noch führt man die Mündung der Hilfselektrode in Form einer Kapillare zur Vermeidung der

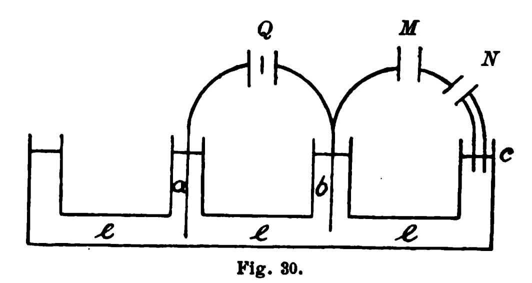


Fig. 30.

Wirkung des Spannungsabfalles dicht an die zu messende Elektrode — und verbindet *b* mit dem aus dem Quecksilber der Normalelektrode herausführenden Platindraht, unter Einschaltung von *M*. Dadurch hat man ein Element, bestehend aus zwei Elektroden und zwei Elektrolyten, gebildet; eine in *M* vorhandene Meßvorrichtung lehrt uns die elektromotorische Kraft dieses Elementes kennen, woraus man dann bei Kenntnis des Potentialsprunges der Normalelektrode unter eventueller Berücksichtigung der an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten vorhandenen Potentialdifferenz den zwischen *b* und *e* vorhandenen Potentialsprung messen kann. Analog hat man zu verfahren, wenn man den zwischen *a* und *e* wissen will.

Wendet man einen polarisierenden Strom an, dessen elektromotorische Kraft man von Null anfangend allmählich steigen läßt, so beobachtet man, daß die Kraft des Polarisationsstromes zuerst sehr nahe der ersten gleich ist. Erst wenn diese höher und höher wird, bleibt jene mehr und mehr zurück, doch

findet ein geringes Wachstum immer noch statt. Ein »Polarisationsmaximum«, nach dem vielfach gesucht ist, gibt es tatsächlich nicht.

Zersetzungswerte. Wasserstoff-Sauerstoffkette. Primäre und sekundäre Wasserzersetzung. Es gibt jedoch einen anderen für die verschiedenen Elektrolyte charakteristischen Punkt: erst bei Anwendung einer bestimmten elektromotorischen Kraft erfolgt ein dauernder Strom und eine dauernde Zersetzung des Elektrolyten. Schalte ich eine elektromotorische Kraft ein, die geringer als obige ist, so erfolgt wohl ein Stromstoß, den man in einem eingeschalteten Galvanometer sehen kann, aber das Galvanometer kehrt nahezu (die eintretenden Störungen sekundärer Natur werden wir bald kennen lernen) in die Ruhelage zurück; dies geschieht nicht mehr, wenn die angewandte elektromotorische Kraft besagten Wert erreicht hat.

Am besten übersieht man die Verhältnisse, wenn man in ein Koordinatensystem als Ordinate die Stromstärke (bez. Stromdichte) und als Abszisse die zugehörige EMK einzeichnet. Man erhält dann Kurven (siehe später, Fig. 31), die einen mehr oder minder scharfen »Knickpunkt« zeigen.[1]

Diese charakteristischen Werte hat nun Le Blanc für eine große Anzahl von Elektrolyten meistens in 1 n. Lösung bestimmt und mit dem Namen Zersetzungswerte bezeichnet. Für die metallausscheidenden Lösungen ließen sie sich mit großer Schärfe feststellen, während sie für die anderen Salze sowie für die Säuren und Basen weniger gut zu finden waren. Wie wir sehen werden, ist dies in den Verhältnissen begründet. Als Zersetzungswert für metallausscheidende Lösungen wurden gefunden:[2]

$ZnSO_4$	= 2,35 Volt	$Cd(NO_3)_2$	= 1,98 Volt
$ZnBr_2$	= 1,80 »	$CdSO_4$	= 2,03 »
$NiSO_4$	= 2,09 »	$CdCl_2$	= 1,88 »
$NiCl_2$	= 1,85 »		
$Pb(NO_3)_2$	= 1,52 »	$CoSO_4$	= 1,92 »
$AgNO_3$	= 0,70 »	$CoCl_2$	= 1,78 »

[1]) Der durch den Widerstand des Elektrolyten hervorgerufene Potentialabfall muß, wie schon angedeutet, vermieden oder in Rechnung gezogen werden.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 8, 299. 1891.

Die Zersetzungswerte der Sulfate und Nitrate desselben Metalls sind, wie der Versuch mit Kadmium und andere Versuche mit Alkalien zeigen, nahe' gleich. Man sieht, daß für die verschiedenen Metalle die Zersetzungswerte verschieden sind.

Für die Basen und Säuren kann das Ergebnis dahin zusammengefaßt werden, daß ein »maximaler« Zersetzungswert besteht, den die meisten zeigten, und der von keinem Stoff überschritten wurde. Er liegt bei ca. 1,67 Volt. Nur von den Säuren gab es mehrere, die einen niederen und untereinander verschiedenen Zersetzungswert zeigten.

Säuren.

Schwefelsäure	= 1,67 Volt
Salpetersäure	= 1,69 »
Phosphorsäure	= 1,70 »
Monochloressigsäure	= 1,72 »
Dichloressigsäure	= 1,66 »
Malonsäure	= 1,69 »
Überchlorsäure	= 1,65 »
Rechtsweinsäure	= 1,62 »
Brenztraubensäure	= 1,57 »
Trichloressigsäure	= 1,51 »
Salzsäure	= 1,31 »
Stickstoffwasserstoffsäure	= 1,29 »
Oxalsäure	= 0,95 »
Bromwasserstoffsäure	= 0,94 »
Jodwasserstoffsäure	= 0,52 »

Basen.

Natronlauge	= 1,69 Volt
Kalilauge	= 1,67 »
Ammoniak	= 1,74 »
0,25 n. Methylamin	= 1,75 »
0,5 n. Diäthylamin	= 1,68 »
0,125 n. Tetramethylammoniumhydrat	= 1,74 »

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien endlich, die von stark dissoziierten Säuren mit dem maximalen Zersetzungswert stammen, wie die Sulfate und Nitrate, zeigten annähernd den gleichen Zersetzungswert, rund 2,20 Volt. Die Chloride, Bromide, Jodide haben niedrigere Zersetzungswerte, die aber unabhängig

von der Natur des Alkalimetalles sind. Es zeigen sich hier additive Verhältnisse, die in der gegenseitigen Unabhängigkeit der an den Elektroden vorhandenen Potentialsprünge ihren Grund haben; die Differenzen zwischen den Werten für die einzelnen Halogenverbindungen der Alkalien, des Wasserstoffes und der Metalle sind nahezu gleich, z. B. ist die Differenz zwischen Chlor- und Bromwasserstoffsäure gleich der zwischen Chlor- und Bromnatrium.

Das Salz einer schwach dissoziierten Säure, z. B. essigsaures Natrium, oder das Salz einer schwach dissoziierten Basis, z. B. schwefelsaures Ammonium, zeigt stets einen geringeren Wert als das Salz einer stark dissoziierten Säure und Basis, vorausgesetzt, daß es sich nur um Säuren und Basen mit maximalem Zersetzungswert handelt. Die Halogensalze des Ammoniums zeigen auch niedrigere Zersetzungswerte als die entsprechenden Salze der Alkalien; und zwar sind die Differenzen zwischen den entsprechenden Salzen gleich.

Was den Einfluß der Verdünnung bei den Säuren und Basen anlangt, so ergab sich, daß bei allen, bei denen an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt wird, der Zersetzungswert von der Verdünnung unabhängig ist. Es sind dies alle außer den Säuren mit niedrigerem als dem maximalen Zersetzungswert. Bei letzteren Säuren steigt er mit steigender Verdünnung, um schließlich den »maximalen« Wert zu erreichen. Bei Salzsäure ließ sich dies gut beobachten:

		Zersetzungswert
$^2/_1$ n.	Chlorwasserstoffsäure	1,26 Volt
$^1/_2$ »	»	1,34 »
$^1/_6$ »	»	1,41 »
$^1/_{16}$ »	»	1,62 »
$^1/_{32}$ »	»	1,69 »

Bemerkenswert ist ferner, daß, wenn der maximale Zersetzungswert erreicht ist, dann die Chlorwasserstoffsäurelösung nicht mehr in Wasserstoff und Chlor, sondern in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird.

Vorstehende Versuche waren mit Platindrahtelektroden angestellt. Bei Anwendung anderer indifferenter Stoffe, wie Gold oder Kohle, ändern sich die einzelnen Zersetzungswerte, wenn auch die gegenseitigen Beziehungen die gleichen bleiben.

Um weiteren Einblick in die Vorgänge bei der Polarisation zu erhalten, untersuchte Le Blanc[1]) zunächst bei den metallausscheidenden Lösungen den einzelnen Potentialsprung, den die Kathode, d. h. die Elektrode, an der das Metall ausgeschieden wird, bei Einschaltung einer von Null an steigenden elektromotorischen Kraft zeigt. Hierbei ergab sich das außerordentlich einfache Resultat, daß der Potentialsprung der Kathode beim Zersetzungspunkt der Lösung gleich der Potentialdifferenz ist, die das ausgeschiedene Metall freiwillig gegenüber der Lösung zeigt. 1 n. Kadmiumsulfatlösung z. B. wird bei 2,03 Volt zersetzt, und bei diesem Werte zeigte die Elektrode, auf der sich das Metall ausgeschieden hatte, $\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Lösung}} = -0{,}16$ Volt gegen den Elektrolyt; metallisches Kadmium in die Lösung gesteckt gibt ebenfalls — 0,16 Volt. In manchen Lösungen, z. B. in $AgNO_3$-Lösung, zeigte die Elektrode schon unterhalb des Zersetzungspunktes (0,70 Volt) den Wert, den reines Silber in Silbernitrat gibt. Es rührt dies von dem großen Bestreben der Silberionen her, sich als Metall elektrisch neutral auszuscheiden.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß das Material der indifferenten Elektrode (falls keine Legierungsbildung stattfindet) ohne Einfluß auf die Werte des Potentialsprunges ist. Ob Gold, Platin, Kohle oder sonst ein edleres als das in der Lösung enthaltene Metall Anwendung findet, ist von keiner Bedeutung. Daraus geht hervor, daß den Elektroden keine »spezifische Anziehung für die Elektrizität« zugeschrieben werden kann, wozu man früher neigte.

Der Vorgang der Metallausscheidung und Auflösung ist also durchweg als umkehrbar anzusehen.

Wir können uns folgendes Bild von den Vorgängen machen. Tauchen wir eine indifferente Elektrode in eine Metallsalzlösung, so muß eine geringe Menge Ionen aus dem Ionen- in den metallischen Zustand übergehen und sich auf der Elektrode niederschlagen. Und zwar dauert dieser Vorgang an, bis die Tendenz der Ionen, sich als Metall niederzuschlagen, gerade durch die elektrostatische Anziehung kompensiert wird; denn die Elektrode ladet sich positiv, die Lösung negativ durch diesen Vorgang. Die sich ausscheidende Menge wird demnach auch

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 333. 1893.

von der Tendenz der Ionen, in dem Ionenzustand zu verharren, abhängig sein. Früher haben wir stets von einer Tendenz des Metalles gesprochen, in den Ionenzustand überzugehen; jetzt sprechen wir, was wir natürlich mit dem gleichen Recht tun können, von einer Tendenz der Ionen, in diesem Zustand zu verharren. Häufig wird auch der Ausdruck Haftintensität gebraucht; er drückt wiederum das Bestreben der Ionen aus, die elektrische Ladung zu behalten. Zahlenmäßig werden diese Ausdrücke dargestellt durch die EMK, die nötig ist, um das Ion in den elektrisch neutralen Zustand überzuführen.

Es muß also an der Elektrode ein bestimmter Potentialsprung existieren. Auf der Elektrode haben wir etwas Metall, in der Lösung Metallionen. Der Potentialsprung braucht aber keineswegs, und ist es fast nie, derselbe zu sein, den das betreffende massive Metall in die Lösung getaucht zeigt. Denn das auf der Elektrode niedergeschlagene Metall hat nicht die Konzentration des massiven Metalles. Diese Auffassung erscheint auf den ersten Blick fremdartig, denn man ist gewöhnt, die Konzentration eines Metalles als unveränderlich anzusehen. Dies gilt jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Ist ein Metall nicht in molekularer Schicht vorhanden, so wirkt es nicht mehr als »massives« Metall. Dies bestätigen Versuche von Oberbeck.[1]) Wurden aus Metallsalzlösungen auf ein Platinblech die betreffenden Metalle niedergeschlagen, so zeigten die Bleche, in die entsprechende Metallösung getaucht, den Potentialsprung des massiven Metalles, sobald eine bestimmte Menge niedergeschlagen war; unterhalb dieser Menge zeigten sie einen niedrigeren Wert entsprechend der geringeren Konzentration. Wenn wir uns erinnern, daß die Gase und die gelösten Stoffe einen von ihrer Konzentration abhängigen Lösungsdruck haben, so braucht uns dies nicht zu wundern.

Schalten wir nun eine elektromotorische Kraft in dem Sinne zu, daß Metall aus der Lösung ausgeschieden werden soll, so wirken wir der elektrostatischen Anziehung entgegen, und mehr Ionen können sich als Metall ausscheiden. Dadurch wächst aber die Konzentration des festen Metalles, dementsprechend sein Lösungsdruck (P), der einer weiteren Ausscheidung entgegenwirkt, und bald kann diese nicht mehr von statten gehen.

---

[1]) Wied. Ann. 31, 336. 1887.

Es bedarf dazu einer höheren zugeschalteten Potentialdifferenz. Dies geht nun so fort, bis die Konzentration des Metalles ihr Maximum erreicht hat, d. h. bis sich die Elektrode wie massives Metall verhält. Dann kann eine dauernde Metallausscheidung ohne weitere Erhöhung der zugeschalteten elektromotorischen Kraft eintreten, natürlich unter der Voraussetzung, daß der osmotische Druck der Metallionen p auch konstant bleibt. Bei Anwendung starker Ströme ist letzteres nicht mehr der Fall; p verringert sich dauernd, und deswegen wächst auch der Potentialsprung.

Nun ist zu beachten, daß naturgemäß die Ausscheidung der positiven Ionen an der einen Elektrode unzertrennbar mit der Ausscheidung negativer an der andern verknüpft ist. Für die letzteren gilt ganz Analoges. Wird dort z. B. Sauerstoff ausgeschieden, so wächst auch die Konzentration des ausgeschiedenen neutralen Gases, und letzteres hat seine höchste Konzentration und damit das Maximum seines der weiteren Zersetzung entgegenwirkenden elektrolytischen Lösungsdruckes erreicht, wenn die Lösung gesättigt ist. Wird noch mehr ausgeschieden, so entweicht es in die Luft.

Hiernach verstehen wir jetzt, wie erst von einer bestimmten EMK an ein Elektrolyt dauernd zersetzt werden kann, wenn nämlich, um es nochmals zu wiederholen, die Konzentrationen der an beiden Elektroden ausgeschiedenen neutralen Stoffe ihr Maximum erreicht haben; und wir verstehen ferner, daß eine Elektrode, auf der ein Metall niedergeschlagen wird, bei diesem »Zersetzungswerte« denselben Potentialsprung wie massives Metall hat. Gleichzeitig sehen wir aber auch, daß keine Notwendigkeit vorliegt, daß gleichzeitig an beiden Elektroden das Maximum der Konzentration erreicht wird; an der einen wird es auch schon unterhalb des Zersetzungspunktes der Lösung eintreten können. Dies ist z. B. bei einer Silberlösung der Fall. Der Zersetzungswert liegt für 1 n. Silbernitrat bei 0,70 Volt. Der Potentialsprung an der Elektrode, auf der sich Silber ausscheidet, ist aber schon weit unterhalb dieses Zersetzungspunktes gleich dem Potentialsprung, der zwischen massivem Silber und der Lösung besteht.

Die Verhältnisse bei der Polarisation durch Metallionen können als aufgeklärt betrachtet werden. Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Erscheinungen, bei denen gasförmige oder

gelöste Stoffe ausgeschieden werden. Diese sind etwas verwickelter, und sie gerade haben das Verstehen der Polarisationsvorgänge lange erschwert. Zum leichteren Verständnis wollen wir zuerst die Kette: platiniertes Platin umgeben von Wasserstoff — Wasser (mit einem Elektrolyt z. B. Schwefelsäure) — platiniertes Platin umgeben von Sauerstoff, betrachten. Beide Gase stehen unter Atmosphärendruck. Diese Kette hat (bei 17^0) eine EMK von etwas über 1 Volt und ist, worauf zuerst Le Blanc (l. c.) hinwies, als umkehrbar zu betrachten. Schalten wir eine gleich große EMK dagegen, so findet Gleichgewicht statt, nehmen wir eine schwächere, so entsteht aus dem an der Elektrode vorhandenen Wasserstoff und Sauerstoff Wasser, verstärken wir sie, so wird das zwischen den Elektroden befindliche Wasser zerlegt. Für diese Kette ist auch von Smale[1]) mit Hilfe der Helmholtzschen Formel aus der bekannten Bildungswärme des Wassers bei Atmosphärendruck, die wir gleich 68400 cal bei 17^0 setzen und der gemessenen EMK des Elementes der Temperaturkoëffizient berechnet worden:

$$F\pi - Q = FT\frac{d\pi}{dT}$$

$$96580 \cdot 1{,}07 - 34200 \cdot 4{,}177 = FT\frac{d\pi}{dT}$$

$$-\frac{39555}{96580 \cdot 290} = \frac{d\pi}{dT}$$

$$-0{,}00141 = \frac{d\pi}{dT}.$$

Q ist $= \frac{68400}{2}$, da in der Formel nur die auf ein Äquivalent bezügliche Wärmetönung zum Ausdruck kommt. Gefunden wurde in vorzüglicher Übereinstimmung für $\frac{d\pi}{dT}$ zwischen 0 und 68^0 0,00141 im Mittel, später von L. Glaser zwischen 0^0 und 100^0 0,00143. Wenn auch neuerdings von Bose[2]) nachgewiesen ist, daß die EMK der Sauerstoff-Wasserstoffkette bei Atmosphärendruck bei 1,14 Volt bei 25^0 liegt und die früheren

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 577. 1894. Die Rechnung ist dort nicht ganz richtig geführt und demgemäß ein etwas anderer Wert als nachstehend erhalten worden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 701. 1900; **38**, 1. 1901.

Forscher stets zu niedere Werte erhalten haben, weil der dem angewandten Gasdruck entsprechende Sättigungszustand der Elektroden niemals erreicht war, so hat dieser Befund auf obige Rechnung keinen Einfluß. Denn die Kette muß ja bei jedem Druck reversibel arbeiten.

Stellen wir Wasserstoff und Sauerstoff nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter geringeren Druck, so nehmen die Werte für die EMK der Kette ab. Ja, denken wir uns den Druck der beiden Gase nahezu Null werden, so wird auch die EMK auf einen winzigen Wert zusammenschrumpfen. Im letzteren Falle sind wir natürlich auch imstande, Wasser mit einer ganz minimalen EMK zu zersetzen. Wir brauchen nur eine die EMK der Kette um ein geringes übertreffende Kraft entgegenzuschalten. Wir sehen also bei dieser Anordnung deutlich: die bei der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zu gewinnende bezw. die zur Zersetzung des Wassers aufzuwendende elektrische Energie — denn beide sind bis auf das Vorzeichen gleich — können von Null an bis zu gewisser Höhe variieren, je nachdem der Druck, d. i. die Konzentration der an den Polen befindlichen Gase, sich ändert. Die Bildungswärmen bei konstantem Druck dagegen sind, solange die Gasgesetze gelten, unabhängig vom Druck, und dies zeigt am schlagendsten, daß eine unmittelbare Berechnung der elektrischen Energie aus der Wärmetönung unzulässig ist. Mit Hilfe des sich mit dem Druck ändernden Temperaturkoëffizienten der EMK ist aber auch in diesem Falle die eine Energiemenge aus der anderen berechenbar.

Auf den ersten Blick scheint die Tatsache, daß die Wasserzerlegung schon durch minimale Mengen elektrischer Energie hervorgerufen werden kann, mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie im Widerspruch zu stehen. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie fordert, daß zur umkehrbaren Überführung eines Systems aus dem einen in einen anderen Zustand stets die gleiche Arbeit aufgewendet werden muß. Dies ist aber hier tatsächlich der Fall. Wollen wir Wasser umkehrbar in Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck verwandeln, so können wir dies einmal, indem wir nur elektrische Energie dazu verwenden. Wir brauchen nur die oben besprochene Wasserstoff-Sauerstoffkette zu nehmen, in der die Gase unter Atmosphärendruck stehen, und eine EMK

entgegen zu schalten, die die Kraft der Kette gerade überwindet. Dann verwandeln wir allein mit Hilfe von elektrischer Energie Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff unter Atmosphärendruck. Die gleiche Umwandlung können wir uns aber auf einem anderen Wege ausgeführt denken. Wir nehmen eine Wasserstoff-Sauerstoffkette, in der die beiden Gase unter dem Druck von sagen wir 0,1 Atmosphäre stehen. Da die EMK dieser Kette geringer ist, brauchen wir zur Überführung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff von 0,1 Atmosphäre Druck weniger elektrische Energie als vorhin. Die Arbeit, die der Differenz dieser beiden Energiemengen entspricht, müssen wir jedoch gerade noch leisten, um die Gase von 0,1 Atmosphäre Druck auf den Druck von 1 Atmosphäre zu komprimieren, sodaß in Summa, wenn auch die Wege verschieden, die Arbeitsleistungen gleich geblieben sind.

Wir haben nun gesehen, daß bei Anwendung platinierter Elektroden die Wasserbildung und Zersetzung umkehrbar geschehen kann. Bei Atmosphärendruck kann schon bei 1,14 Volt Wasser zersetzt werden. Bei Anwendung blanker Platinelektroden konnte Wasser erst bei 1,67 Volt zersetzt werden. 1,67 Volt war ja der Zersetzungspunkt für alle Säuren und Basen, die Wasserstoff und Sauerstoff als Zersetzungsprodukte liefern. Lange hat es Wunder genommen, daß in letzterem Fall der Zersetzungspunkt so hoch liegt, trotzdem für Wasserstoff und Sauerstoff nur der Partialdruck der Luft bei diesen Versuchen in Frage kommt. Und weiterhin erschien es merkwürdig, daß der Zersetzungspunkt abhängig ist von der Art der indifferenten Elektrode.

Wir sind jetzt imstande, uns diese Ergebnisse zu deuten. Vor allem ist zu betonen, daß wir, wenn wir gewöhnliches Platin oder Gold[1]) als Elektroden verwenden, es nicht mehr

---

[1]) Verwendet man Kohle als Material, so spielt die Art der letzteren eine erhebliche Rolle. Die Kohle ist ziemlich aufnahmefähig für Gase. Diese Eigenschaft kommt ihrer Verwendbarkeit als positive Elektrode bei galvanischen Elementen zugut. Im Leclanché-Element z. B. entwickelt sich an der Kohle Wasserstoff, der mit Hilfe der Kohle schnell aus der Flüssigkeit an die Luft geschafft wird, was die »Polarisierbarkeit« des Elementes vermindert. Bei längerer Betätigung des Elementes kann die Kohle häufig für die Fortführung des ausgeschiedenen Wasserstoffs nicht genügen, das Element »polarisiert« sich. Gönnt man ihm eine Weile Ruhe, so wird der in der Flüssigkeit vorhandene gelöste Wasserstoff entfernt, wodurch das Element seine höhere elektromotorische Kraft wieder erlangt: es »erholt sich«.

mit einem umkehrbaren Übergang der Ionen in das entsprechende Gas unter Atmosphärendruck zu tun haben. Die Elektroden sind zu wenig lösungsfähig für die ausgeschiedenen Gase. Bei den platinierten Elektroden haben wir Gleichgewicht zwischen der in der Flüssigkeit und der in der Elektrode gelösten, sowie der die Elektrode umgebenden Gasmenge, beim Sauerstoff vielleicht unter Bildung eines Zwischenproduktes mit Wasser. Genügt die aufgewendete EMK zur Überwindung der Kraft der Kette, so wird Gas an der Elektrode ausgeschieden, dadurch wird die Konzentration des in Wasser und auch des in der Elektrode gelösten Gases vermehrt. Bald stellt sich aber der alte Zustand wieder her, indem die Elektrode ihren Gasüberschuß an den sie umgebenden Raum, der sehr groß gedacht werden kann, sodaß er keine Konzentrationsänderung erleidet, abgibt und auch eine Übersättigung der Flüssigkeit auf diese Weise verhindert. Das bei weiterer Zersetzung sich ausscheidende Gas trifft also immer auf eine gleichbleibende Gaskonzentration, und seine Ausscheidung kann demnach stets bei dem gleichen Wert der EMK erfolgen.

Ganz anders steht die Sache bei den nicht platinierten Platin- oder Goldelektroden. Hier ist die Elektrode nur äußerst wenig aufnahmefähig für das Gas. Es fehlt hier der Vermittler, der die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases mit der Konzentration des die Elektrode außerhalb der Flüssigkeit umgebenden Gases in meßbarer Zeit ins Gleichgewicht setzt. Von dieser Annahme ausgehend müssen sich nun die Erscheinungen bei Einschaltung einer allmählich wachsenden EMK gerade so gestalten, wie sie das Experiment kennen gelehrt hat. Beginnen wir mit einer geringen EMK, so wird, da anfangs die Konzentration des im Wasser gelösten Wasserstoffs und Sauerstoffs gering ist, bald eine kaum merkbare Zersetzung des Wassers eintreten. Bei jeder weiteren Steigerung der angewandten EMK wird höchstens soviel Wasser zersetzt, bis das an den Elektroden gelöst bleibende Gas bez. ein Zwischenprodukt in der Konzentration vorhanden ist, in der es mit platinierten Elektroden kombiniert gerade diese EMK geben würde. Eine höhere Konzentration kann offenbar nicht erzielt werden, denn sonst könnte man ein perpetuum mobile herstellen. Daher haben wir auch am Galvanometer stets einen Ladungsstrom beobachtet, der nach kurzer Zeit aufhörte. Störungen verur-

sacht nur die Diffussion; durch sie wird, indem das Gas von der Elektrode hinweggeführt wird, immer die Konzentration vermindert, sodaß eine neue Zersetzung eintreten kann. Auch hiervon gibt uns das Galvanometer Kunde, indem es nicht völlig in die Nullage zurückgeht und somit einen, wenn auch minimalen Strom, den »Reststrom«, anzeigt. Wird nun allmählich durch Einschaltung einer stärkeren EMK die Konzentration des ausgeschiedenen Gases immer weiter gesteigert, so wird diese schließlich so groß, daß das Gas in dem Maße, in dem es neu hinzukommt, auch entweicht, unter Überwindung des Widerstandes, den die Blasenbildung erfordert, oder eines anderen passiven Widerstandes unbekannter Natur, der sich dem Entweichen des Gases in den Luftraum entgenstellt. Ist dieser Punkt einmal erreicht, so kann nun ohne weitere Konzentrationssteigerung des an der Elektrode gelösten Gases Wasser zersetzt werden, und wir beobachten den sogenannten Zersetzungspunkt, d. h. den Punkt, oberhalb dessen auch ohne Diffusion Wasser dauernd zersetzt werden kann. Er wird, je weniger Diffussion der ausgeschiedenen Bestandteile von der unmittelbaren Umgebung der Elektrode in die übrige Flüssigkeit hinein stattgefunden hat, desto schärfer hervortreten, und die Galvanometerbeobachtung ergibt in der Tat manchmal geradezu einen Sprung beim Zersetzungspunkt.

Wie wir also sehen, tritt der Zersetzungspunkt in dem Augenblick ein, in dem ein regelmäßiges Entweichen des ausgeschiedenen Gases stattfinden kann. Es ist aber nicht gesagt, daß dieses Entweichen schon beim Zersetzungspunkt in Form von sichtbaren Bläschen, bei deren Beobachtung übrigens allerhand Zufälligkeit und das subjektive Moment stark mitspielt, vor sich gehen muß, daß also der Zersetzungspunkt mit dem Punkt zusammenfallen muß, bei dem die erste Bläschenbildung sichtbar wird. Näheren Aufschluß über die Verhältnisse geben die Versuche von Coehn und Dannenberg[1]) und Caspari[2]), die auch den großen Einfluß des Elektrodenmaterials auf den Zeitpunkt des Entweichens deutlich zum Ausdruck bringen. Die beiden ersten Forscher bestimmten die kathodischen Zersetzungspunkte für verschiedene Metalle, meistens in 1 n.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 609. 1901.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 89. 1899.

Schwefelsäure, und fanden, wenn man den Potentialsprung an der umkehrbaren platinierten Platinelektrode gleich Null setzt, folgende Werte in Volt für: $\varepsilon_{h\,\text{Elektrode-Lösung}}$ Pd + 0,26, Pt + 0,00, Fe — 0,03, Au — 0,05, Ag — 0,07, Ni — 0,14, Cu — 0,19, Al — 0,27, Pb — 0,36, Hg — 0,44. Nur beim Palladium zeigt sich eine Erleichterung der Wasserstoffabscheidung, die sicher auf Legierungsbildung zurückzuführen ist, bei allen anderen treten erhebliche Verzögerungen, oder, wie man sagt, Überspannungen ein, und es scheint, als ob diese bei den Metallen mit der geringsten Okklusionsfähigkeit am größten sind.

Bestimmt man, wie Caspari es tat, diejenige EMK, die man aufwenden muß, um eine sichtbare Gasentwickelung zu erhalten, so erhält man höhere Werte in derselben Reihenfolge. Die höchsten zeigten Zn — 0,70, Hg — 0,76.

Diese Zahlen sind auch für die rein chemische Auflösung der Metalle in Säuren von Interesse. Aus der Tabelle auf Seite 215 kann man ersehen, daß Zink bei normalen Ionenkonzentrationen Wasserstoff mit 0,77 Volt aus der Schwefelsäure zu entfernen bestrebt ist. Da die Überspannung aber 0,70 Volt beträgt, so löst sich Zink in einem Gemisch von $ZnSO_4$ und H_2SO_4, das in Bezug auf $H^{\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ normal ist, nur sehr träge auf. Durch Vermehren der Zinkionen d. h. durch Zusatz von Zinksulfat kann man die Auflösung zum Stillstand bringen bez. verlangsamen, durch Konzentrierung der Säure lebhafter machen.

Technisches Zink zeigt einen geringeren Überspannungswert, daher seine leichtere Auflösbarkeit. Wird es amalgamiert, so wird es schwerer angreifbar, was mit der Erhöhung des Überspannungswertes in Zusammenhang steht; reines Zink erleidet durch Amalgamation keine wesentliche Veränderung.

Aber nicht der Wasserstoff allein, auch der Sauerstoff zeigt bei seiner Ausscheidung Überspannungen, die je nach Art der Anode wechseln. Coehn und Osaka[1]) bedienten sich als Elektrolyten 1 n. KOH, maßen das Anodenpotential gegen eine konstante Wasserstoffelektrode, die ebenfalls von 1 n. KOH umspült wurde, und erhielten so folgende Werte für die Zersetzungspunkte: Au 1,75, Pt (blank) 1,67, Pd 1,65, Cd 1,65, Ag 1,63, Pb 1,53, Cu 1,48, Fe 1,47, Pt (platiniert) 1,47, Co 1,36, Ni (blank)

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 34, 86. 1903.

1,35, Nickel (schwammig) 1,28. Bemerkenswert ist hier einmal, daß der Zersetzungspunkt in diesem Fall auch den Punkt angibt, bei dem die sichtbare Sauerstoffentwickelung einsetzt, und sodann, daß die Reihenfolge der Metalle eine ganz andere als beim Wasserstoff ist. Für die technische elektrolytische Wasserzersetzung ergibt sich der Hinweis, daß bei Anwendung von Nickelanoden die gleiche Leistung mit geringstem Energieaufwande erreicht wird. Bei der elektrolytischen Chromsäureregeneration[1]) hat sich gezeigt, daß die Oxydation von sauren schwefelsauren Chromoxydsalzlösungen an Platinanoden mit sehr viel schlechterer Ausbeute sich vollzieht als unter sonst gleichen Umständen an Bleianoden. Die höhere Überspannung der letzteren verhindert zum größten Teil das nutzlose Entweichen von Sauerstoff und konzentriert die Stromarbeit auf die Oxydation des Chromoxyds.

Brom und Jod scheiden sich am Platin reversibel aus. —

Nach den früheren Auseinandersetzungen ist die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette abhängig von der Konzentration der beiden Gase; ob wir als Elektrolyten Säure oder Basis verwenden, ist beinahe gleichgültig. Die elektromotorische Kraft der Kette setzt sich zusammen aus dem Potentialsprung an der Wasserstoffelektrode und dem Potentialsprung an der Sauerstoffelektrode. Bei gegebener Gaskonzentration ist der erste abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, der zweite von der Konzentration der Hydroxylionen. Da jedoch nach dem Massenwirkungsgesetz das Produkt der Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen stets konstant ist, gleichgültig, welche anderen Stoffe sonst noch in Lösung vorhanden sind, so kommt es, daß, wenn auch die Werte für die Einzelpotentialsprünge mit dem Wechsel der einheitlichen Lösung stark schwanken, doch ihre Summe den gleichen Wert behält.[2]) Abgesehen von Metallsalzlösungen, die durch Wasserstoff reduziert, und solchen von Chloriden, Bromiden, Jodiden usw., die durch freien Sauerstoff oxydiert werden können, spielen bei Verwendung von so schwachen Strömen, wie sie zur Bestimmung der Zersetzungswerte angewandt wurden, nur die Ionen des Wassers, nicht die des gelösten Elektrolyten eine Rolle, und

---

[1]) Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 290. 1900.

[2]) Genaueres siehe L. Glaser, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 355. 1898.

wir können mit dieser Einschränkung den Satz aussprechen: Bei der Elektrolyse findet eine primäre Wasserzersetzung statt; die Leitung geschieht durch sämtliche in der Lösung vorhandene Ionen; an den Elektroden geht jedoch der Vorgang vor sich, der am leichtesten geschehen kann, und dies ist eben sehr häufig die Ausscheidung von Wasserstoff- und Hydroxylionen. So haben wir z. B. bei der Elektrolyse von $K_2 SO_4$ keinerlei Anlaß, das Kalium und das SO_4-Radikal ausgeschieden zu denken und diese sekundär auf das Wasser einwirken zu lassen. Die Tatsache, daß jede Säure und Basis, sofern sie nicht einen niederen Zersetzungspunkt zeigt, bei 1,67 Volt zersetzt wird, läßt sich kaum anders deuten, als daß hierbei stets der gleiche Vorgang Platz greift. Fände eine sekundäre Wirkung, also Ausscheidung des Radikals mit nachfolgender Wirkung auf das Wasser statt, so müßte man erwarten, daß die Zersetzungspunkte nicht für alle gleich sind, sondern je nach der Schnelligkeit der Einwirkung schwanken. Ob auch bei stärkeren Strömen noch eine primäre Wasserzersetzung stattfindet, wird, bei gegebener Konzentration, offenbar davon abhängen, ob die Neubildungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$ und OH' aus dem nicht dissoziierten Wasser genügend groß ist. Wir kommen darauf noch zurück.

Hier sei noch besonders betont, daß die frühere Annahme, welche stets die Ionen primär sich ausscheiden ließ, die durch Stromleitung an die Elektrode kamen, und die ausgeschiedenen Bestandteile dann sekundär auf Wasser oder andere Stoffe einwirken ließ, als nicht sachgemäß erscheint. Daß Leitung des Stromes und Zersetzung an den Elektroden gar nicht in dem engen Zusammenhang stehen, in den sie früher gebracht wurden, zeigt schon die einfache Überlegung, daß bei der Elektrolyse eines jeden Elektrolyten an jeder Elektrode mehr Ionen ausgeschieden werden, als durch Wanderung hinzukommen (S. 60). Es muß also unter allen Umständen auch ein Teil von den an der Elektrode ursprünglich vorhandenen Ionen, die gar nicht gewandert sind, ausgeschieden werden.

Entschieden vorzuziehen ist meiner Meinung nach folgende schon kurz erwähnte Auffassung: Stromleitung und Ausscheidung an der Elektrode stehen nicht in engem Zusammenhang, an der Stromleitung beteiligen sich sämtliche vorhandene Ionen, an der Elektrode werden jedoch stets die Ionen zuerst ausge-

schieden, zu deren Ausscheidung die geringste Arbeitsleistung erforderlich ist, und so kann es kommen, daß Ionen, die an der Stromleitung kaum einen meßbaren Anteil haben, bei der Zersetzung an den Elektroden eine Hauptrolle spielen, sofern sie nur schnell genug nachgebildet werden.

Nachstehendes Beispiel dürfte wohl geeignet sein, die Einfachheit der neuen Auffassung gegenüber der alten zu zeigen. Wir elektrolysieren mit nicht zu starkem Strom ein ziemlich konzentriertes Gemisch von Kalium-, Kadmium-, Kupfer- und Silbersalzen in saurer wässeriger Lösung zwischen Platinelektroden. Durch Leitung kommen an die Kathode gleichzeitig $K^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$. Das experimentelle Resultat ist, daß zuerst nur metallisches Silber ausgeschieden wird, nach einiger Zeit beginnt, wenn die Anzahl der vorhandenen Silberionen für die Stromdichte nicht mehr genügt, auch die Ausscheidung des Kupfers, dann die des Kadmiums und schließlich die des Wasserstoffs. Ist hier nicht der denkbar einfachste Ausdruck für das Versuchsergebnis durch den Satz gegeben: Zuerst kommen (primär) die Ionen zur Ausscheidung, die ihre Elektrizität am leichtesten abgeben; die andern müssen sich gedulden, bis nach Entfernung ersterer die Reihe an sie kommt? Der Vorgang vollzieht sich glatt und übersichtlich.

Und wie ist es mit der andern Auffassung? Da werden Kalium, Kadmium, Wasserstoff, Kupfer und Silber gleichzeitig ausgeschieden, das Kalium kann nun aus dem Wasser Wasserstoff, sowie aus dem Kadmiumsalz Kadmium, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen (denn man kann nicht gut annehmen, daß sich stets unmittelbar neben dem Kalium ein zum Ausfällen bereites Silberteilchen vorfinden wird, sondern das Kalium wird das zufällig vorhandene beliebige Metallteilchen ausfällen müssen), der Wasserstoff wieder kann aus dem Kadmiumsalz Kadmium, aus dem Kupfersalz Kupfer, aus dem Silbersalz Silber fällen, das Kadmium weiter aus dem Kupfersalz Kupfer und aus dem Silbersalz Silber, und endlich muß das Kupfer aus dem Silbersalz Silber fällen! Es ist diese Auffassung des Vorganges doch gewiß nicht als einfach zu bezeichnen und wozu nur die Annahme aller dieser sekundären Reaktionen, die niemand beobachtet hat, wo man doch ohne sie auskommen kann!

Nach diesen Erörterungen können wir auch das bei der Bestimmung der Zersetzungswerte mit unplatinierten Platinelektroden erhaltene Zahlenmaterial leicht verstehen. Wir betrachten zuerst die Stoffe, bei denen Wasser zersetzt wird. Basen und Säuren müssen die gleichen Werte geben, da, wie oben schon gesagt, die Produkte der Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentrationen an den Elektroden und demnach auch die Summen der Potentialsprünge den gleichen Wert behalten. Bei der Elektrolyse von Salzen müssen wir höhere Werte bekommen, da an der Elektrode, an der sich Wasserstoff ausscheidet, Basis entsteht und damit die OH' sich anhäufen, wodurch die Konzentration der Wasserstoffionen zurückgedrängt wird und der Potentialsprung steigt. Ein gleiches gilt für die andere Elektrode, an der sich Säure bildet, wodurch die Konzentration der Hydroxylionen verringert wird. Je weniger dissoziiert die Basis und die Säure sind, desto geringer wird der Anstieg sein, was auch beobachtet worden ist.

Da stets das Ion ausgeschieden wird, zu dessen Ausscheidung die geringste elektromotorische Kraft nötig ist, so kommen außer den Wasserstoff- und Hydroxylionen, vorausgesetzt, daß diese in genügender Menge vorhanden sind, die andern nur dann in Betracht, wenn die zu ihrer dauernden Ausscheidung nötige elektromotorische Kraft geringer ist. Deswegen liegt der Zersetzungswert der Halogenwasserstoffsäuren usw., die keinen Sauerstoff ausscheiden, tiefer als der der Sauerstoff ausscheidenden Säuren. Und während bei den Säuren und Basen, die in Wasserstoff- und Sauerstoff zersetzt werden, der Zersetzungswert von der Konzentration unabhängig ist, da das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen den gleichen Wert behält, steigt er bei den Halogenwasserstoffsäuren mit fallender Konzentration, weil die Halogen- und Wasserstoffionen an Zahl abnehmen. Infolge letzteren Umstandes steigt die Anzahl der Hydroxylionen stets. Schließlich wird eine Verdünnung erreicht werden, bei der leichter Sauerstoff als Halogen dauernd entwickelt werden kann, und die Säure muß dann den Zersetzungspunkt des Wassers zeigen. Diesen Fall haben wir bei der Chlorwasserstoffsäure verwirklicht gesehen. —

Bisher haben wir stets nur davon gesprochen, daß bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurve irgend eines Elektrolyten ein einziger Zersetzungswert zu finden war, der sich unter

Benutzung der Hilfselektrode in einen anodischen und kathodischen Potentialsprung zerlegen ließ. Nun haben aber neuere Messungen von Nernst,[1] Glaser,[2] Bose,[3] Coehn (l. c.) und anderen gezeigt, daß man mit Hilfe verfeinerter Messung unter Umständen mehr als einen Zersetzungspunkt finden kann.

Man verfährt am besten in der Weise, daß man die zu untersuchende Elektrode mit einer beliebigen andern, einem Galvanometer und einer willkürlich zu ändernden EMK in einen Stromkreis schaltet, sie außerdem mit einer unpolarisierbaren Hilfselektrode kombiniert und nun bei Aufstellung der Strom- (besser Stromdichte)-Spannungskurve als Spannungswerte die EMK der Kette: Hilfselektrode — Versuchselektrode nimmt. Bei dieser Anordnung kommt es auf die Beschaffenheit der dritten Elektrode gar nicht an, weil zu einer bestimmten Stromdichte (natürlich bezogen auf die Versuchselektrode) bei gegebener Lösung stets dieselbe EMK der Hilfskette gehört, und man kann die Vorgänge an der Anode und Kathode, wozu man die Versuchselektrode abwechselnd macht, besser als zuvor sondern. Zunächst konnte festgestellt werden, daß in 1 n. Säurelösungen bei Anwendung von Platinelektroden zwei anodische Zersetzungswerte $\varepsilon_h = 1{,}14$ und $= 1{,}67$ Volt und nur ein kathodischer $\varepsilon_h = 0{,}0$ Volt vorhanden waren.

Wie können wir nun diesen unteren anodischen Zersetzungspunkt des Wassers erklären? Im Anschluß an unsere frühere Annahme, daß der Zersetzungspunkt bei 1,67 Volt eine Folge von Übersättigungserscheinungen ist und, wie beobachtet, mit dem Elektrodenmaterial wechselt, können wir sagen, daß auch die gewöhnlichen Platinelektroden einen wenn auch sehr geringen, so doch genügenden Grad von Reversibilität, möglicherweise infolge der Bildung eines Zwischenproduktes von Sauerstoff und Wasser, besitzen, um für feinere Messungen noch deutlich eine dauernde Zersetzung gleich oberhalb 1,14 Volt, dem Wert der reversibelen Bildung: $4\,OH' + 4\,F\,(+) \rightleftarrows 4\,OH \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$ (von Atmosphärendruck bei 1 n. $H^{\cdot}$-Konzentration) erkennen zu lassen. Der erste anodische Zersetzungswert käme danach einem umkehrbaren Vorgange zu, der zweite deutlichere

[1] Berl. Ber. 30, 1547. 1897.
[2] Zeitschr. f. Elektroch. 4, 355. 1898.
[3] Zeitschr. f. Elektroch. 5, 153. 1898.

der Auslösung der Übersättigungserscheinungen, und damit stimmt überein, daß der erste Wert vom Anodenmaterial unabhängig gefunden wurde, während der zweite, wie wir wissen, mit ihm wechselt; der Vorgang bei letzterem läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken: $4\ OH' + 4\ F\ (+) \rightleftarrows 4\ OH \rightleftarrows H_2O + O_2$ (spurenweise gelöst in hoher Konzentration) $\longrightarrow O_2$ (von Atmosphärendruck). Der durch den einseitig gerichteten Pfeil gekennzeichnete Vorgang kann nur einseitig verlaufen und bewirkt den Verlust an freier Energie.

Man könnte erwarten, daß für die Metalle, die eine erhebliche Überspannung in Bezug auf die Wasserstoffabscheidung zeigen, auch noch ein reversibler kathodischer Zersetzungspunkt bei $\varepsilon_h = 0{,}0$ Volt in 1 n. $H^{\cdot}$-Konzentration aufzufinden wäre, doch ist dies bisher nicht der Fall gewesen.

Man hat die beiden Zersetzungspunkte noch auf andere Art zu erklären versucht unter Heranziehung der theoretisch sicherlich gerechtfertigten Annahme, daß in dem Wasser außer OH' noch O'' vorhanden sind. (Siehe S. 221, Anm.) Für den vorliegenden Fall der elektrolytischen Erscheinungen scheint mir die Heranziehung der in so geringer Konzentration vorhandenen O'' zur Erklärung nicht nötig zu sein. Näheres ist aus den angezogenen Abhandlungen zu ersehen.

Durch ganz neue Untersuchungen von Gräfenberg,[1]) Brand[2]) und Luther und Inglis[3]) ist weiterhin dargetan worden, daß die EMK einer Ozon-Wasserstoffkette bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur in 1 n. Säurelösung etwa 1,66 Volt beträgt und diese Kette umkehrbar ist. Wir haben darnach also bei dem Anodenpotential $\varepsilon_h = +1{,}66$ Volt einen dritten charakteristischen Punkt zu verzeichnen, der einem umkehrbaren Vorgang entspricht und auch von der Natur des edlen Anodenmaterials unabhängig ist; beim Platin fällt er zufällig mit dem vorher besprochenen zweiten Zersetzungspunkt zusammen. Durch welches Schema die elektrolytische Bildung bez. Zersetzung des Ozons darzustellen ist, läßt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit sagen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 297. 1902.
[2]) Drudes Ann. 9, 468. 1902.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 203. 1903.

Schließlich ist der Befund der auf S. 262 erwähnten Forscher von großem Interesse, daß oberhalb des anodischen Zersetzungswertes 1,67 Volt sich noch andere nachweisen lassen; so zeigte z. B. Schwefelsäure bei der Elektrolyse mit Platinelektroden vier derartige Punkte, von denen an eine sprungweise beschleunigte Elektrolyse stattfindet: $\varepsilon_{h\,\text{Elektrode-Lösung}} =$ 1,14; 1,67; 1,95; 2,6 Volt. Bei den Basen zeigten sich analoge Verhältnisse. Dies Ergebnis legt den Gedanken nahe, daß sich noch andere Ionenarten außer den OH' bez. $H^{\cdot}$ an der Elektrolyse beteiligen, und es erscheint plausibel, wenn der Zersetzungswert von 1,95 Volt mit der nun an der Elektrolyse beginnenden Teilnahme der SO_4'' und der Punkt von 2,6 mit der der HSO'_4 in Zusammenhang gebracht wird. Außerdem ergibt sich hieraus, daß die Neubildungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$ bez. OH' aus dem nicht dissoziierten Wasser nicht besonders groß sein kann, denn andernfalls würden diese Werte nicht zu finden gewesen sein, und wir kommen zu der Einsicht, daß der bei stärkeren Strömen entwickelte Sauerstoff (bez. Wasserstoff) zum größten Teil sekundären Ursprungs ist, entstanden durch Einwirkung der in Freiheit gesetzten Radikale auf das Wasser.

Nachstehend seien die anodischen Zersetzungswerte $\varepsilon_{h\,\text{Elektrode-Lösung}}$ einiger Säuren (ausser bei 1,14 Volt) gegeben.

Name	Norm. Konzentr.	1. Zers.-Punkt	2. Zers.-Punkt	3. Zers.-Punkt
Salpetersäure	2,3	1,66	1,88	
Phosphorsäure . . .	2,3	1,67	1,96	2,18
Ameisensäure	3,5	1,69	1,88	
Essigsäure	3,5	1,67	2,05	
Propionsäure	3,5	1,68	2,20	
Buttersäure	3,5	1,67	2,35	
Valeriansäure. . . .	3,5	1,67	—	
Weinsäure	1,2	1,66	1,85	2,2
Benzoësäure	gesätt.	1,67	2,0	
Phtalsäure	»	1,68	1,97	2,6

Eine gewisse Bestätigung für die soeben gemachte Annahme, daß jeder Zersetzungspunkt d. h. Unstetigkeitsfaktor der Stromspannungskurven den Eintritt einer neuen chemischen Reaktion anzeigt, gewähren die Versuche von Bose (l. c.). Er benutzte als Elektrolyten 0,965-n. Salzsäure, der wechselnde Mengen

KBr zugesetzt waren. Bei starker Br'-Konzentration bekam er nur einen anodischen Zersetzungspunkt, nämlich den für Br', bei zu schwacher Br'-Konzentration bekam er ebenfalls nur einen, aber jetzt den für Cl'. Nur bei bestimmter Br'-Konzentration (0,001 n. KBr; Kurve IV) ergaben sich zwei Knickpunkte für Br' und für Cl'. Beistehende Figur gibt einen guten Überblick über die Verhältnisse.

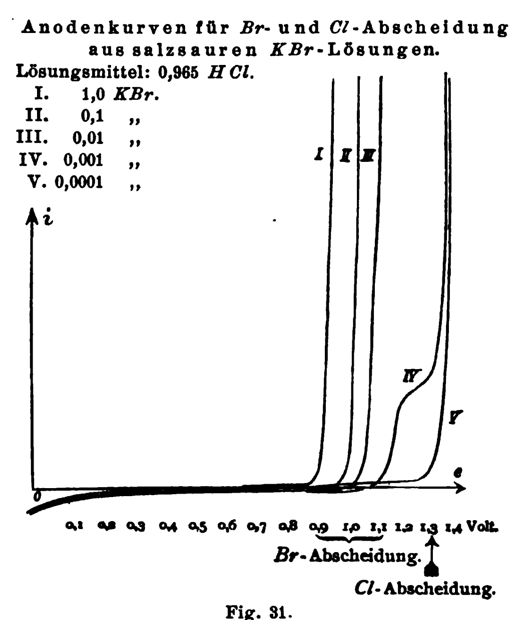


Fig. 31.

Bedeutung der Zersetzungsspannung für elektrolytische Trennungen sowie für die Darstellung neuer Verbindungen. Aus der Tatsache, daß die verschiedenen Metalle verschiedene Zersetzungspunkte haben, ergibt sich die von Le Blanc gezogene Folgerung, deren Richtigkeit von Freudenberg[1]) bestätigt worden ist, daß es glücken muß, durch stufenweise Verstärkung der EMK aus einem Gemisch von Metallsalzen die verschiedenen Metalle nacheinander quantitativ abzuscheiden.[2])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 97. 1893.

[2]) Bemerkt muß werden, daß schon in den achtziger Jahren von M. Kiliani auf die Möglichkeit hingewiesen wurde, durch Abstufung der elektromotorischen Kraft elektrolytische Trennungen vorzunehmen.

Hat man z. B. ein Gemisch von Kupfer- und Kadmiumsalzen und wählt die EMK derart, daß sie zur dauernden Ausscheidung des Kadmiums noch nicht genügt, wohl aber zur Ausscheidung des Kupfers, so bekommt man das Kupfer allein quantitativ aus der Lösung heraus. Ist alles Kupfer ausgeschieden, so hört der Strom einfach auf, sodaß eine Beobachtung der Elektrolyse und ein Abpassen nicht weiter nötig ist. Zwar wächst die zur Ausscheidung des Kupfers nötige Kraft, je verdünnter die Lösung wird, in der durch die bekannte Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P}{p}$$

gegebenen Weise, da aber das Wachstum, wenn eine ursprünglich 0,1 n. Lösung $0{,}1 \times 10^{-5}$ n. (Grenze der analytischen Nachweisbarkeit) geworden ist, nicht ganz 0,3 Volt für ein einwertiges und halb so viel für ein zweiwertiges Metall beträgt, so ist dieser Umstand, sofern die Lösungsdrucke nur einigermaßen verschieden sind, nicht hinderlich. Nach Ausscheidung des Kupfers verstärkt man die elektromotorische Kraft und scheidet dann dadurch das Kadmium aus. Auf diesem Wege haben sich eine Anzahl Trennungen, die bisher, wo man nur die Stromdichte, nicht aber die elektromotorische Kraft regulierte, nicht geglückt waren, ausführen lassen. Und man wird fortan bei allen Elektrolysen diesen Umstand im Auge zu behalten haben. Komplikationen können durch Bildung von Legierungen bez. chemischen Verbindungen eintreten, die unter Umständen eine völlige Trennung vereiteln.

Er hat auch die Trennung von Kupfer und Silber auf diesem Wege ausgeführt. Er kam auf diesen Gedanken infolge der Verschiedenheiten der Wärmetönungen, die die einzelnen Metalle zeigen, und berechnete aus ihnen auch direkt die zur Abscheidung der einzelnen nötige elektrische Energie. In dieser Weise darf die Rechnung, wie wir gesehen haben, nicht geführt werden. Vielleicht trägt dieser Umstand mit die Schuld, daß seine Anregung spurlos vorüberging — mir selbst sind Kilianis Arbeiten erst später bekannt geworden —, wohl mehr aber noch die allgemeine Unklarheit über die bei der Polarisation eintretenden Verhältnisse. Man war sich keineswegs darüber klar, daß erst oberhalb einer bestimmten angewandten elektromotorischen Kraft dauernd Metall abgeschieden werden kann, unterhalb nur analytisch nicht in Betracht kommende oder gar unwägbare Mengen. Man neigte vielmehr zu der Meinung, daß auch bei niederen Kräften ganz gut merkbare Mengen Metall niedergeschlagen würden. Nach dieser Ansicht mußte eine durch Regelung der elektromotorischen Kräfte ausgeführte Trennung zweier Metalle mehr als ein zufälliges, als ein den Verhältnissen nach notwendiges Ergebnis erscheinen.

Neben den neutralen oder sauren Lösungen eignen sich besonders die Lösungen der Doppelverbindungen mit oxalsaurem Ammonium oder Cyankalium zu solchen Trennungen. In letzteren können vielfach Metalle voneinander geschieden werden, deren Trennung in saurer Lösung nicht mehr glückt. So kann Platin von den ihm nahestehenden Metallen Silber, Quecksilber, Gold, d. h. von den Metallen mit wenig verschiedenem Lösungsdruck, in saurer Lösung nicht geschieden werden, wohl aber gelingt die Scheidung vorzüglich in Cyankaliumlösung. Es beruht dies auf der Bildung des komplexen Salzes $2K^{\cdot}$ — $Pt(Cy)''_6$, dessen negatives Ion nur zu einem außerordentlich geringen Teil in $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und 6 Cy' gespalten ist. Infolge dieser äußerst geringen Ionenkonzentration wird das Platin von Strömen mit einer für die anderen Metalle, die mehr Ionen haben, zur Ausscheidung genügenden EMK nicht gefällt. Auch in der Praxis macht man sich öfters derartige Kunstgriffe zu nutze, so bei der elektrolytischen Raffination des Goldes.[1]) Verwendet man als Elektrolyten verdünnte warme Salzsäure, so löst sich aus der Rohgoldanode das Gold mit den Platinmetallen auf, an der Kathode wird aber nur Gold abgeschieden, während erstere in Form komplexer Ionen in der Lösung angereichert werden können.

Wie vorhin gesagt, hat man bisher nur die Stromdichte bei der quantitativen Trennung der Metalle geändert. Hat man ein Gemisch von Zink-, Kupfer- und Silbersalzen in saurer Lösung, so muß, da an der Elektrode, vorausgesetzt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug ist, stets der Vorgang eintritt, zu dem die geringste Arbeitsleistung gebraucht wird, aus der Lösung sich zuerst das Silber ausscheiden, wenn die Stromdichte immer derart geregelt wird, daß noch genügend Silberionen an der Elektrode vorhanden sind, auch bei Anwendung sehr hoher EMK. Doch muß der Strom im richtigen Augenblick unterbrochen werden, sonst scheidet sich das nächst leicht ausscheidbare Metall aus. Hat man Silber und Kupfer ausgeschieden, so kommt der Wasserstoff an die Reihe. Um aus saurer Lösung auch gleichzeitig das Zink herauszubekommen, muß man jetzt die Stromdichte so steigern, daß die vorhandenen Wasserstoffionen nicht ausreichen und auch Zinkionen sich mit an der Ausscheidung beteiligen können. Offenbar is es rationeller, wo es angeht,

---

[1]) Wohlwill, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 402. 1898.

die EMK zu regeln; man braucht dann die Elektrolyse nicht ängstlich zu überwachen. Bis auf die letzten Jahre ist die ganze elektrolytische Abscheidung wohl rein empirisch betrieben worden, ohne nähere Kenntnis der theoretischen Bedingungen. Wie die Metalle können auch die Halogene, wenn auch nicht ohne weiteres, stufenweise abgeschieden werden, worüber Specketer[1]) und E. Müller[2]) nähere Angaben machen.

Wir haben bisher bei der Besprechung der Polarisationsvorgänge im wesentlichen unlösliche Elektroden im Auge gehabt, an denen die Elektrolysenprodukte, speziell Sauerstoff und Wasserstoff, direkt ausgeschieden werden. Wir wollen nun auch solche Fälle betrachten, bei denen eine Reaktion dieser Produkte mit den Elektroden selbst oder mit anderen daselbst befindlichen Stoffen stattfindet. Durch folgende Überlegung können wir uns einen Überblick verschaffen.

Stets, wenn eine Sauerstoff- und Wasserstoffentwickelung an der Elektrode verhindert wird, sprechen wir von einer Depolarisation, von einem Reduktionsvorgang, der an der Anode, und einem Oxydationsvorgange, der an der Kathode einsetzt; die zur dauernden Elektrolyse nötige EMK ist stets niedriger als zuvor, wovon wir uns durch Bestimmung des Zersetzungspunktes überzeugen können. Dies rührt daher, daß der Sauerstoff bez. Wasserstoff nicht mehr zu hohen Konzentrationen angehäuft werden kann, sondern bereits in niederer Konzentration mit dem betreffenden Stoff reagiert. Je energischer also ein Depolarisator (oder ein Gemisch verschiedener Depolarisatoren) wirkt, desto niedriger ist die Sauerstoff- bez. Wasserstoffkonzentration, die schon mit ihm reagiert, und desto niedriger ist also demnach auch die zur Elektrolyse nötige EMK. Ja, in vielen Fällen wird es sich um einen freiwillig verlaufenden Vorgang handeln und das Element demgemäß selbsttätig elektrische Energie liefern.

Die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff oder Wasserstoff aufgenommen wird, spielt natürlich eine große Rolle. Ein Oxydationsmittel z. B., das bei ganz kleinen Stromstärken viel stärker erscheint als ein anderes, kann bei höheren sehr wohl erheblich schwächer erscheinen. Ganz allgemein

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, 539. 1898.
[2]) Berl. Ber. 35, 950. 1902.

können wir sagen, ein Oxydations- oder Reduktionsmittel ist in dem Maße elektromotorisch wirksam als es die Konzentration des ausgeschiedenen Wasserstoffs oder Sauerstoffs zu erniedrigen vermag.

Bei dieser Betrachtungsweise haben wir angenommen, daß Wasserstoff und Sauerstoff wirklich ausgeschieden werden und dann reagieren. Das wird in manchen Fällen zutreffen, in anderen sicherlich nicht. Machen wir in einer schwefelsauren Lösung Zink zur Anode, so dürfte diese sekundäre Aktion des ausgeschiedenen Sauerstoffs auf das Zink außerordentlich unwahrscheinlich sein, und wohl jedermann nimmt an, daß Zinkionen primär gebildet werden. Obige Anschauungsweise ist aber statthaft, wenn es sich nur darum handelt, Klarheit über die Potentialbildung an der Elektrode zu erhalten, vorausgesetzt, daß Gleichgewicht herrscht d. h. alle an der Elektrode vorhandenen Potentialsprünge wirklich gleich sind. (Siehe auch S. 229—232.)

In der Technik werden bei der Elektrolyse vielfach Oxydations- bez. Reduktionsmittel mit mehr oder weniger großem Erfolg zu dem Zweck in Anwendung gebracht, um an EMK und demgemäß an elektrischer Energie zu sparen. Notwendig ist natürlich in erster Linie, soll ein wirtschaftlicher Nutzen erzielt werden, daß durch das zugesetzte Mittel keine Kosten erwachsen, die größer sind als die ersparte Energiemenge. Höpfner verwendet bei seiner gutdurchdachten elektrolytischen Kupfergewinnung eine Lösung von Chlornatrium und Ferrichlorid, welche aus den Erzen das Kupfer in Form von Chlorür löst unter gleichzeitiger Reduktion des Ferri- zu Ferrochlorid. Diese kupferhaltige Lösung wird durch die Kathodenabteilungen der elektrolytischen Apparate geführt, wobei das Kupfer ausgeschieden wird, und gelangt dann in die Anodenabteilungen, wo eine Oxydation zu dem ursprünglichen Ferrichlorid vor sich geht, das dann wieder den Kreisprozeß von neuem beginnt. Durch die Reduktionswirkung des Ferrochlorid wird hierbei somit eine Ausscheidung von Chlorgas und eine dementsprechende höhere Spannung vermieden.

Durch die Anwendung löslicher Anoden sucht man mitunter denselben Zweck, nämlich Energieersparnis, zu erreichen.

Von einem und demselben Ausgangsstoff können ja, besonders in der organischen Chemie, etwa durch einfache Oxy-

dation verschiedene neue Stoffe erhalten werden, die unter vergleichbaren Umständen ein verschiedenes Oxydationspotential zeigen. Verwenden wir andererseits bei der Elektrolyse obigen Ausgangsstoff als anodisches Reduktionsmittel, so werden offenbar je nach dem angewandten Anodenpotential nur die schwächere Oxydationsstufe oder zwei, drei und noch mehr entstehen können. Die Bestimmung der Zersetzungspunkte wird uns in solchen Fällen sehr von Nutzen sein können. Jeder Zersetzungspunkt deutet den Eintritt einer neuen Reaktion an; wollen wir das dann entstehende Produkt ausschließen, so müssen wir die Elektrolyse bei einer unterhalb dieses Zersetzungspunktes gelegenen Spannung ausführen.

Coehn[1]) konnte auf diese Weise, indem er bei der Elektrolyse von KOH unter gleichzeitigem Durchleiten von Acetylen an der Anode die EMK zwischen dem ersten und zweiten Zersetzungspunkt hielt, in der Tat nachweisen, daß quantitativ sich Ameisensäure bildet d. h. die gesamte Stromarbeit zur Bildung von Ameisensäure verwendet wird.

Bei höherer EMK entstanden Gemische von Stoffen, worunter Kohlensäure, Ameisensäure und Sauerstoff nachgewiesen wurden.

Diese Darstellungsweise der Ameisensäure ist insofern von Interesse, als sie uns einen Weg zeigt, um eine Substanz ohne die meistens sehr lästigen Nebenprodukte zu erhalten. Eine industrielle Anwendung erscheint leider wenig aussichtsvoll, da infolge der beschränkten EMK nur geringe Stromdichten zur Verfügung stehen, und demgemäß in der Zeiteinheit nur Mengen dargestellt werden können, die im Verhältnis zu den Apparatdimensionen zu geringfügig sind.

Vor Coehn haben übrigens schon andere ähnliche Versuche angestellt, insbesondere zuerst Haber[2]), dem es zu zeigen gelang, daß bei der Nitrobenzolreduktion an der gleichen Elektrode bei verschiedenem jeweils konstant gehaltenem Potential verschiedene Produkte erhalten wurden.

Wenn wir uns jetzt nach Kenntnis der soeben geschilderten Tatsachen an den auf S. 237 erwähnten »katalytischen« Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Entstehung neuer Produkte

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 7, 681. 1901.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 4, 506. 1898; Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 193. 1900.

erinnern, so kommen wir fast auf den Gedanken, daß die Ursache für dies verschiedene Verhalten der Metalle das verschiedene Potential ist, welches sich während des Stromdurchganges an den verschiedenen Elektroden ausbildet; auf die Verschiedenheit des Potentials können wir aus der Verschiedenheit der »Überspannung«, welche den Metallen eigentümlich ist, schließen. Aufklärung hierüber gibt in einer soeben erschienenen Arbeit Ruß.[1]) Er weist nach, daß die Reduktionsgeschwindigkeit an verschiedenen Metallen bei gleichem Potential sehr verschieden ist, woraus der spezifische Einfluß des Kathodenmaterials deutlich hervorgeht. Speziell untersuchte er die depolarisierende Wirkung von Nitrobenzol, *p*-Nitrophenol, Hypochlorit, Chinhydron an Gold, Platin, Silber, Eisen, Nickelelektroden. Weiterhin konnte er den eigentümlichen Einfluß konstatieren, den in manchen Fällen die Vergangenheit der Elektrode auf den elektrolytischen Vorgang hat. Durch anhaltende kathodische Polarisation konnte sie »aktiver« gemacht werden, d. h. die Schnelligkeit des Depolarisationsvorganges an ihr wurde erhöht. Die wachsende Aktivität äußerte sich in der Weise, daß, ausgehend von einer bestimmten Stromstärke und einem bestimmten Elektrodenpotential bei starker Wasserstoffentwickelung, die Stromstärke anwuchs, das Potential sank, die Wasserstoffentwickelung aufhörte bez. nachließ. Der aktive Zustand war wenig beständig: eine kurze Stromunterbrechung stellte den ursprünglichen Zustand wieder her.

In summa kommen wir also zu dem Schluß, daß bei den elektrolytischen Vorgängen nicht nur das Potential eine Rolle spielt, sondern auch ein katalytischer Einfluß des Elektrodenmaterials vorhanden ist.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zeigen sich, wie z. B. aus den Arbeiten von R. Lorenz hervorgeht, Verhältnisse, die denen in wässerigen Lösungen ganz analog sind.[2])

Elektrolyse mit Wechselstrom.[3]) Verwendet man an Stelle von Gleichstrom symmetrischen Wechselstrom, so ist ohne weiteres klar, daß man in der elektrolysierten Flüssigkeit bez.

---

[1]) Dissertation, Karlsruhe 1903.

[2]) Siehe auch Le Blanc und Brode: Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 697. 1902.

[3]) Le Blanc und Schick: Elektrolyse mit Wechselstrom, Vortrag auf dem V. internat. Kongr. f. angew. Chemie. Erscheint demnächst aus-

an den Elektroden keine Veränderung wird wahrnehmen können, falls man mit sogenannten umkehrbaren Elektroden arbeitet. Die Änderung, die der eine Stromstoß bewirkt, wird durch den entgegengesetzten wieder rückgängig gemacht. Elektrolysiert man dagegen Anordnungen wie Kupfer — saure Lösung von Natriumsulfat — Kupfer, so hängt es von der Schnelligkeit des Wechsels ab, ob man größere Mengen Kupfer in Lösung bekommt; bei langsamem Wechsel werden durch Diffusion und Konvektion mehr oder weniger erhebliche Mengen der durch den einen Stromstoß in Lösung gesandten Ionen aus der Nähe der Elektrode fortgeführt, sodaß der Gegenstromstoß zu wenig $Cu^{\cdot\cdot}$ vorfindet und auch noch $H^{\cdot}$ bez. $Na^{\cdot}$ entladen muß. Versuche bei Stromdichten von 0,046 Ampère pro *qcm* zeigten, daß schon bei Wechseln von 1000 in der Minute an nur noch wenige Prozente Kupfer mehr in Lösung gingen. Ähnliches gilt für die Elektrolyse des Systems: Platin — Schwefelsäure — Platin. Bei hoher Wechselzahl wird die Ausbeute an Wasserstoff und Sauerstoff praktisch Null.

Entgegen der in Patentschriften aufgestellten Behauptung ist der Wechselstrom keineswegs zur Darstellung schwer löslicher Verbindungen empfehlenswert. Zwei Kadmiumelektroden in Natriumthiosulfatlösung geben z. B. bei Gleichstrom CdS in quantitativer Stromausbeute, bei Wechselstrom ist schon bei einem Wechsel von 1000 in der Minute die Ausbeute bis auf wenige Prozent gesunken. Man könnte vielleicht der Meinung sein, daß die Ausbeute an CdS von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Bildung des festen Niederschlages erfolgt, indem nach erfolgter Bildung das Kadmium auf der Elektrode nicht mehr ausgeschieden werden kann; es ist dies nicht der Fall, denn frisch hergestelltes auf der Kathode befindliches CdS wird bei Gleichstrom glatt zersetzt, es verschwindet, ohne daß bei nicht zu hoher Stromdichte Wasserstoffentwickelung auftritt; letztere tritt erst nach dem Verschwinden von CdS ein. Die Nachbildungsgeschwindigkeit der $Cd^{\cdot\cdot}$ aus dem festen CdS ist eben groß genug und das System: Kadmium — $Na_2S_2O_3$ - Lösung — Kadmium verhält sich sehr ähnlich dem vorhin betrachteten System: Kupfer—$NaHSO_4$-Lösung—Kupfer.

---

führlich in der Zeitschr. f. physik. Chemie. Auch auf die interessanten Versuche von Drechsel (Journ. f. prakt. Chem., Band **29**, **34**, **38**), auf die hier nicht eingegangen werden kann, sei verwiesen.

Ganz andere Verhältnisse treten auf, wenn man z. B. zwei Kupferelektroden elektrolysiert, die in eine 4 n. Cyankaliumlösung tauchen. Hier geht noch das Kupfer bei einem Wechsel von 1000 in der Minute nahezu quantitativ und zwar als Cuproion in Lösung bei gleichzeitiger Ausscheidung der äquivalenten Menge Wasserstoff; man erzielt also dasselbe Resultat wie bei Gleichstrom. Bei immer schnellerem Wechsel nimmt die in Lösung gehende Menge Kupfer ab, sie beträgt aber bei 38000 Wechseln in der Minute bei einer Stromdichte von 0,046 Ampère pro *qcm* immer noch 33%. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Erscheinung bietet die Berücksichtigung der Komplexbildung. Cu-Ionen können mit Cyankalium bez. mit CN-Ionen zu einem komplexen Ion zusammentreten, aus dem das Kupfer kathodisch nicht wieder abgeschieden werden kann. Erfolgt nun der Stromwechsel so langsam, daß die bei einem Stromstoß in Lösung gesandten $Cu^{\cdot}$ genügend Zeit haben, um das komplexe Ion zu bilden, so wird der Gegenstromstoß kein Kupfer wieder ausscheiden können. Je schneller der Wechsel ist, eine prozentual desto größere Menge wird wieder ausgeschieden werden können. Es scheint sich hier also eine Möglichkeit zu bieten, Anhaltspunkte über die bisher unbekannte Schnelligkeit zu gewinnen, mit der Ionen reagieren.

Zersetzungswerte und Löslichkeit. Nernst[1]) hat darauf hingewiesen, daß die Spannungen, bei denen die Ionen eines Salzes in 1 n. Konzentration abgeschieden werden, den oberen Grenzwert für die Löslichkeit des Salzes bilden. Da der Zersetzungswert $\varepsilon_{c\,\text{Elektrode-Lösung}}$ des Jodions + 0,80, der des Silberions + 1,05 Volt ist, so könnte Jodsilber in 1 n. Konzentration nicht existieren, weil es in einer solchen sich freiwillig mit 0,25 Volt zersetzen würde; seine Löslichkeit muß vielmehr, damit es überhaupt existenzfähig ist, äußerst gering sein, was ja die Erfahrung auch lehrt. Berechnet man die Löslichkeit, für die die Zersetzungsspannung gleich Null, d. h. das Salz gerade noch beständig wäre, so bekommt man einen Wert, der viel größer ist als der tatsächlich beobachtete. Nach Bodländer[2]) kann man, was auch schon Luther angedeutet hat, genaue Löslichkeitswerte berechnen, wenn man die Zersetzungsspannnug des festen Salzes berücksichtigt.

---

[1]) Berl. Ber. 30, 1547. 1897. [2]) Zeitschr. physik. Chem. 27, 55. 1898.

Bei der Elektrolyse der gesättigten Lösung eines Elektrolyten bleibt bei Gegenwart des wasserfreien Bodenkörpers die Zusammensetzung der Lösung ungeändert, und wir können sagen, daß nur der feste Elektrolyt in die bei der Elektrolyse entstehenden Produkte gespalten wird, und können die Zersetzungsspannung als ein Maß der Festigkeit ansehen, mit der die Ionen in dem festen Körper zusammengehalten werden. Die Zersetzungsspannung E_s ist nun gleich

$$E_s = 0{,}0575 \log \left(\frac{P_k}{p}\right)^{\frac{1}{n_{e_k}}} + 0{,}0575 \log \left(\frac{P_a}{p}\right)^{\frac{1}{n_{e_a}}} \qquad (1)$$

wo sich P_k, n_{e_k} auf das Kation, P_a, n_{e_a} auf das Anion beziehen und p die in Äquivalenten ausgedrückte gleiche Konzentration der beiden Ionen in der gesättigten Salzlösung bedeuten.

Die einzelnen Zersetzungsspannungen des Kations E_k und des Anions E_a für 1 n. Ionenkonzentration sind

$$E_k = 0{,}0575 \log P_k^{\frac{1}{n_{e_k}}},\quad E_a = 0{,}0575 \log P_a^{\frac{1}{n_{e_a}}} \qquad (2)$$

und man erhält aus (1) und (2)

$$E_s = E_k + E_a - 0{,}0575 \log p^{\frac{1}{n_{e_a}} + \frac{1}{n_{e_k}}}.$$

Sind Anion und Kation z. B. einwertig, also $n_{e_a} = n_{e_k} = 1$, so wird $\quad E_s = E_k + E_a - 0{,}115 \log p.$

Bei stark dissoziierten und wenig löslichen Elektrolyten drückt p die Löslichkeit aus, und man kann demnach aus dieser Größe bei bekannten E_k und E_a die freie Energie $E_s F$ berechnen, die bei der Bildung der festen Verbindung aus den Ionen frei wird. Umgekehrt ist p aus den drei Größen E_s, E_k und E_a berechenbar. E_k und E_a sind ja experimentell leicht bestimmbar und E_s kann man wenigstens in vielen Fällen angenähert proportional der Bildungswärme Q (pro Äquivalent in cal) setzen:

$$E_s F = Q \cdot 4{,}177;\; E_s = \frac{Q \cdot 4{,}177}{96580} = \frac{Q}{23100}.$$

Die berechneten und beobachteten Werte zeigen eine in Anbetracht der erheblichen Fehlerquellen bemerkenswerte Übereinstimmung.

Weiterhin sei noch eine empirisch aufgefundene, vielfach geltende Regel hervorgehoben, für die aus obigen Formeln auch die theoretische Begründung abgeleitet werden kann: Bei ver-

schiedenen Salzen desselben Metalles (bez. derselben Säure) ist die Löslichkeit um so größer, je größer die Tendenz des Säurerestes (bez. des Metalles) ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen. So nimmt in der Reihenfolge Jod, Brom, Chlor die Löslichkeit bei den Metallverbindungen, in der Reihenfolge Silbersalz, Säure, Alkalisalz bei den organischen Säuren zu.

Neuerdings ist der Versuch gemacht worden, die Zersetzungsspannungen mit einer ganzen Reihe von Eigenschaften der Stoffe in Zusammenhang zu bringen.[1])

IX. Anhang.

Die Akkumulatoren.

Da die Akkumulatoren heutzutage außerordentlich viel benutzt werden und weit verbreitet sind, so sei es gestattet, in Kürze noch die chemischen Vorgänge zu erörtern, die sich in ihnen abspielen.

Unter Akkumulatoren oder »Sammlern« versteht man Vorrichtungen, in denen elektrische Energie in Form von chemischer aufgespeichert werden kann, um dann nach Belieben wiederum in Form von elektrischer Energie entnommen werden zu können. Man kann schließlich jedes umkehrbare Element als Akkumulator verwenden; wenn wir durch ein gebrauchtes Daniell-Element einen elektrischen Strom hindurchschicken, der vom Kupfer durch die Flüssigkeit zum Zink geht, so bringt dieser Kupfer in Lösung und scheidet Zink aus, kurz speichert uns elektrische Energie in Form von chemischer auf.

In der Praxis bedient man sich fast ausschließlich des Bleiakkumulators.[2]) Man stellt ihn her, indem man z. B. zwei Bleiplatten als Elektroden verwendet und sie mit einer besonders präparierten Schicht Bleioxyd oder Bleisulfat bedeckt. Leitet man nun einen Strom hindurch unter Verwendung von ca. 20%iger Schwefelsäure als Elektrolyten, so bildet sich an der Eintrittsstelle der positiven Elektrizität in die Schwefelsäure

---

[1]) Abegg und Bodländer, Zeitschr. anorg. Chem. 20, 453. 1899.

[2]) In Betreff näherer Einzelheiten über die Herstellung und Behandlungsweise von Akkumulatoren verweise ich auf Heim »Die Akkumulatoren«, Leipzig, Oskar Leiner, und auf Elbs, »Die Akkumulatoren«, Leipzig, Johann Ambrosius Barth.

Bleisuperoxyd (bezw. ein Hydrat), an der Eintrittsstelle der negativen metallischer Bleischwamm. Haben wir genügend Elektrizität durchgeleitet, so ist der Akkumulator geladen. Bei der Entladung verwandelt sich sowohl das Bleisuperoxyd wie das metallische Blei wieder in Bleisulfat. Der chemische Vorgang besteht also im wesentlichen darin, daß beim Laden des Akkumulators das an den Elektroden vorhandene Bleisulfat einerseits in Superoxyd, anderseits in metallisches Blei verwandelt wird, und beim Entladen diese beiden Stoffe wiederum Bleisulfat liefern. Die zugehörige chemische Wärmetönung hat nach den Untersuchungen von Streintz[1]) folgenden Wert:

$$PbO_2 + 2\,H_2\,SO_4\,aq + Pb = 2\,Pb\,SO_4 + 2\,H_2\,O + aq + 87000\text{ cal.}$$

Berechnet man aus dieser Wärmetönung unter der Annahme völliger Verwandlung in elektrische Energie die elektromotorische Kraft des Akkumulators, so erhält man 1,885 Volt, was mit dem für verdünnte Schwefelsäure experimentell gefundenen Werte gut übereinstimmt. Aus dieser Übereinstimmung folgt weiterhin, daß die EMK von der Temperatur nahezu unabhängig sein muß (S. 140), und auch dies hat Streintz bestätigen können. War es hiernach schon wahrscheinlich, daß der Prozeß in der angegebenen Weise verläuft, so hob die Untersuchung von Dolezalek[2]) jeden Zweifel; er wies nach, daß das gesamte Verhalten des Akkumulators mit der Reaktionsgleichung in Einklang steht; speziell untersuchte er die Abhängigkeit der EMK von der Säurekonzentration und stellte fest, daß die auf thermodynamischer Grundlage berechneten Werte vorzüglich mit den experimentell gefundenen übereinstimmten, und der Akkumulator demnach (bei geringer Stromdichte) reversibel arbeite.

Mit diesen Ergebnissen in völliger Übereinstimmung befindet sich die Theorie, die Le Blanc[3]) zuerst mit Hülfe der Ionen über die Vorgänge im Akkumulator gegeben hat.

Ist der Akkumulator geladen und zum Gebrauch hergerichtet, so ist die positive Elektrode mit Bleisuperoxyd, die negative mit Bleischwamm bedeckt; zwischen beiden befindet

---

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie **15**, 285. 1894.

[2]) Wied. Ann. **65**, 894. 1898 und Theorie des Bleiakkumulators. W. Knapp. Halle a. S. 1901.

[3]) I. Aufl. dieses Buches, S. 223. 1895.

sich Schwefelsäure. Wir können annehmen, daß PbO_2 in Berührung mit Wasser vierwertige Bleiionen nebst den zugehörigen OH' bildet und bei der Betätigung des Akkumulators die vierwertigen Bleiionen in zweiwertige übergehen; dieser Vorgang ist die hauptsächlichste Quelle für die EMK des Akkumulators. Die verbrauchten vierwertigen Bleiionen werden aus dem festen Superoxyd ergänzt; die gebildeten zweiwertigen Bleiionen bleiben nicht in Lösung, sondern treten, da Bleisulfat schwer löslich ist, d. h. das Produkt der Konzentrationen der $Pb^{\cdot\cdot}$ und SO''_4 einen kleinen Wert hat, mit den in der Lösung vorhandenen SO''_4 zu festem Bleisulfat zusammen.

An der negativen Elektrode geht das metallische Blei in zweiwertige Ionen über, ein Vorgang, der ohne nennenswerten Potentialsprung erfolgt. Auch hier entsteht aus den $Pb^{\cdot\cdot}$- und SO''_4-Ionen festes $PbSO_4$.

Aber nicht nur die Umwandlung des Bleisuperoxyds und des metallischen Bleies in Bleisulfat können wir mit Hülfe der Ionentheorie uns veranschaulichen, sondern wir finden auch eine Erklärung für das allmähliche Sinken der EMK eines arbeitenden Akkumulators. Die Größe des Potentialsprunges an der positiven Elektrode hängt ab von der Konzentration der vierwertigen und der zweiwertigen Bleiionen (S. 220), die des Potentialsprunges an der negativen von der Konzentration der zweiwertigen Bleiionen bei überschüssigem metallischen Blei. Nun verringert sich aber mit der Zeit die Konzentration der vierwertigen, und es steigt die der zweiwertigen Bleiionen, wie aus folgender Überlegung ersichtlich wird: An der Bleisuperoxydelektrode haben wir eine gesättigte Lösung dieses Stoffes, d. h. das Produkt der Konzentrationen der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und der 4. Potenz der OH'[1]) hat hier einen konstanten Wert; anderseits müssen aber auch zwischen diesen Ionen und denen der Schwefelsäure bestimmte Beziehungen obwalten, so muß das Produkt der Konzentrationen der $H^{\cdot}$ und OH' einen Wert haben, der gleich der Dissoziationskonstanten des Wassers ist. Während der Entladung des Akkumulators bildet sich nun einerseits, wie wir vorher gesehen haben, an dieser Elektrode Bleisulfat, anderseits können aber auch die aus dem festen Superoxyd sich immer neu bildenden OH' nicht bestehen bleiben, sondern sie treten mit den aus der Schwefelsäure stammenden $H^{\cdot}$ zu H_2O zu-

[1]) Weil zu einem Blei-Ion vier OH' gehören.

sammen. Stetig findet demnach eine Abnahme der $H^{\cdot}$ und SO''_4 statt; ersteres hat zur Wirkung, daß die Konzentration der OH' steigen und dadurch wiederum die der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sich vermindern muß; letzteres bewirkt, daß die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$ sich erhöht, denn wir haben ja auch eine gesättigte Bleisulfatlösung, und dieser letzte Vorgang spielt sich auch an der negativen Elektrode ab. Ist alles feste Bleisuperoxyd verbraucht, so fällt die EMK äußerst schnell bis zu ganz kleinen Werten.

Ist der Akkumulator entladen, so befindet sich an beiden Elektroden Bleisulfat und damit auch zweiwertige Bleiionen. Der Vorgang beim Laden ist nun einfach der, daß die zweiwertigen Bleiionen an der Elektrode, an der die positive Elektrizität in die Flüssigkeit tritt, in vierwertige, an der anderen Elektrode in metallisches Blei übergehen. Die verbrauchten $Pb^{\cdot\cdot}$ werden aus dem festen $PbSO_4$ nachgeliefert, die entstandenen $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ treten mit den vorhandenen OH', sobald das Produkt dieser beiden Konzentrationen (wegen der Potenz siehe vorher) den zur gesättigten Lösung von Bleisuperoxyd gehörigen Wert erreicht hat, zu letzterem (bezw. einem Hydrat) zusammen. Es verwandelt sich demnach allmählich alles Bleisulfat einerseits in Superoxyd, anderseits in metallisches Blei. Die elektromotorische Gegenkraft des Akkumulators steigt beim Laden an, denn es findet der umgekehrte Vorgang wie beim Entladen statt. Die Konzentration der zweiwertigen Bleiionen nimmt mit der Zeit an beiden Elektroden ab, weil die Konzentration der vorhandenen SO''_4 durch das Hinzukommen neuer aus dem festen Bleisulfat allmählich erhöht wird, und die Konzentration der vierwertigen $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ nimmt zu, weil die Konzentration der $H^{\cdot}$ steigt, die sich in äquivalenter Menge mit den OH' aus dem nicht dissoziierten Wasser bilden. Die OH' vereinigen sich ja mit den entstehenden $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ dauernd zu Superoxyd, ihre Konzentration muß in dem Maße geringer werden, als die $H^{\cdot}$ an Zahl zunehmen, und je geringer die Konzentration der OH', desto größer wird die der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Sind nicht mehr genug zweiwertige Bleiionen vorhanden, so tritt an der einen Elektrode die Ausscheidung von Wasserstoffionen, an der anderen die von Hydroxylionen ein, und das Eintreten von reichlicher Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwickelung zeigt an, daß der Akkumulator überladen ist. Um beträchtliche Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwickelung zu erhalten, gehört

eben bei den im Akkumulator vorhandenen Verhältnissen (die ausgeschiedenen Gase können sich zu hohen Konzentrationen anhäufen oder, wie man auch sagt, die Elektroden zeigen erhebliche Überspannung) eine etwas höhere EMK als zur Ladung des Akkumulators; bei Platinelektroden tritt in schwefelsaurer Lösung schon unter 2 Volt heftige Gasentwickelung auf, wäre dies auch beim Akkumulator der Fall, so würden wir ihn nur unter großem Verlust von elektrischer Energie aufladen können.

Vorstehende Theorie über die Vorgänge im Bleiakkumulator wird wesentlich gestützt durch den neuerdings von Elbs und Rixon[1]) geführten Nachweis, daß in gebrauchter Akkumulatorensäure verhältnismäßig erhebliche Mengen (bis 0,17 *g* $Pb\,SO(_4)_2$ im Liter) von vierwertigem Blei (und somit auch von $Pb^{::}$) vorhanden sind. Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß der dem Schema $Pb\,(SO_4)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2\,H_2SO_4$ entsprechende Gleichgewichtszustand stets in ca. 5 Stunden erreicht wird, wenn frisch dargestelltes Bleisuperoxyd in Schwefelsäure gerührt wird. Durch diese nicht unbeträchtliche Menge vierwertigen Bleies erklärt sich auch in plausibler Weise die Selbstentladung der Akkumulatoren: das vierwertige Blei wandert von der Superoxydplatte, an der es stets frisch gebildet wird, zur Bleischwammplatte herüber, an der es reduziert wird.

Es soll nun nicht gesagt sein, daß stets nur der angenommene Vorgang, speziell an der Anode die Bildung vierwertiger bez. zweiwertiger Bleiionen bei der Betätigung des Akkumulators stattfindet; es ist auch z. B. das Vorhandensein von PbO_2'' (Liebenow) möglich, die reversibel in gewöhnliches PbO_2 übergehen können. Bei der Beschreibung von Gleichgewichtszuständen z. B. bei Potentialmessungen, ist es gleichgiltig, auf welche der im Gleichgewicht verlaufenden Reaktionen die Entstehung der EMK zurückgeführt wird. Bei Beschreibung des Verlaufes einer Elektrolyse muß man aber unbedingt die Reaktion betonen, die der absoluten Menge nach vorwiegt. Welche dies ist, hängt von den betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten ab und muß in den einzelnen Fällen festzustellen versucht werden. Im vorliegenden Falle erscheint es zur Zeit sachgemäß, die $Pb^{::}$ in den Vordergrund zu stellen, und nicht die PbO_2'', weil die Konzentration letzterer in saurer Lösung im Verhältnis zu der der ersteren verschwindend ist.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 267. 1903.

Tabelle I. (Zu Seite 15.)

Energie - Äquivalente.

Erg	Joule	Kalorie[1])	Kilogrammmeter	Literatmosphäre	Kilowattstunde	Pferdekraftstunde
1	10^{-7}	$2,387.10^{-8}$	$1,020.10^{-8}$	$9,872.10^{-10}$	$2,778.10^{-14}$	$3,776.10^{-14}$
10^{7}	1	0,2387	0,1020	$9,872.10^{-3}$	$2,778.10^{-7}$	$3,776.10^{-7}$
$4,189.10^{7}$	4,189	1	0,4273	$4,135.10^{-2}$	$1,164.10^{-6}$	$1,582.10^{-6}$
$9,806.10^{7}$	9,806	2,341	1	$9,681.10^{-2}$	$2,724.10^{-6}$	$3,703.10^{-6}$
$1,013.10^{9}$	101,3	24,18	10,33	1	$2,814.10^{-5}$	$3,825.10^{-5}$
$3,600.10^{13}$	$3,600.10^{6}$	$8,593.10^{5}$	$3,672.10^{5}$	$3,553.10^{4}$	1	1,359
$2,649.10^{13}$	$2,649.10^{6}$	$6,325.10^{5}$	$2,702.10^{5}$	$2,616.10^{4}$	0,7360	1

Tabelle II. (Zu Seite 39.)

Durch 1 Ampère-Sekunde ausgeschiedene Stoffmengen E (elektrochemische Äquivalente) in *mgr* und durch 1 Ampère-Stunde ausgeschiedene Stoffmengen H (= 0.0373 *gr*-Äquivalente) in *gr* einiger Kationen und Anionen.

Kationen	Äquivalentgewichte	E	H	Kationen	Äquivalentgewichte	E	H
$^1/_3$ Al	9,03	0,09350	0,3366	Li	7,03	0,07279	0,2620
$^1/_3$ Sb . . .	40,07	0,4149	1,494	$^1/_2$ Mg . . .	12,18	0,1261	0,4540
$^1/_3$ As	25	0,2588	0,9317	$^1/_2$ Mn . . .	27,5	0,2847	1,025
$^1/_2$ Ba	68,7	0,7113	2,561	Na . . .	23,05	0,2387	0,8593
$^1/_2$ Pb	103,45	1,071	3,857	$^1/_2$ Ni	29,35	0,3039	1,094
$^1/_2$ Cd	56,2	0,5819	2,095	Hg . . .	200,0	2,071	7,456
$^1/_2$ Ca	20,05	0,2076	0,7474	$^1/_2$ Se	39,6	0,4100	1,476
$^1/_3$ Cr	17,37	0,1799	0,6476	Ag	107,93	1,1175	4,023
$^1/_2$ Fe	27,95	0,2894	1,042	$^1/_2$ Sr	43,8	0,4536	1,633
$^1/_3$ Fe	18,63	0,1929	0,6944	$^1/_2$ Te	63,8	0,6606	2,378
$^1/_3$ Au	65,73	0,6806	2,450	Tl	204,1	0,2113	0,7606
K	39,15	0,4054	1,459	H	1,008	0,01043	0,03755
$^1/_2$ Co	29,5	0,3054	1,099	$^1/_2$ Zn	32,7	0,3386	1,219
Cu	63,6	0,6585	2,371	$^1/_2$ Sn	59,5	0,6161	2,208
$^1/_2$ Cu	31,8	0,3292	1,185	$^1/_4$ Sn	29,75	0,3080	1,109

Anionen	Äquivalentgewichte	E	H	Anionen	Äquivalentgewichte	E	H
Br	79,96	0,8280	2,980	Fl	19	0,1967	0,7081
BrO_3 . .	127,96	1,325	4,771	J	126,85	1,313	4,727
Cl	35,45	0,3671	1,321	JO_3 . . .	174,85	1,810	6,516
ClO_3 . .	83,45	0,8640	3,110	NO_3 . . .	62,04	0,6424	2,313
CHO_2 . .	45,01	0,4661	1,678	$^1/_2$ O	8	0,08284	0,2982
$C_2H_3O_2$	59,02	0,6111	2,200	OH . . .	17,01	0,1761	0,6340
CN . . .	26,04	0,2696	0,9708	$^1/_2$ SiO_3 . .	38,20	0,3956	1,424
$^1/_2$ CO_3 . . .	30,00	0,3106	1,118	$^1/_2$ S	16,03	0,1660	0,5977
$^1/_2$ C_2O_4 . .	44,00	0,4555	1,640	$^1/_2$ SO_4 . . .	48,03	0,4973	1,790
$^1/_2$ CrO_4 . .	58,05	0,6011	2,164				

[1]) Die Kalorie (15° gr. cal.) ist hier gemäß den Vorschlägen auf dem letzten internationalen Kongreß für angew. Chemie zu Berlin = $4,189.10^{7}$ Erg gesetzt. Die im Buche selbst gebrauchte Zahl weicht ein wenig ab.

I. Autorenregister.

II. Sachregister.



Druck von Oskar Leiner in Leipzig. 56452





